

**Herstellung und Charakterisierung neuer funktionaler Polymernanomaterialien
durch oberflächeninitiierte „Radikalische Atom Transfer Polymerisation“**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. Nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl.- Chem. Christian Brandl

aus
Buchholz i. d. Nordheide

Marburg/Lahn 2012

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 14.05.2012
angenommen

Erstgutachterin: Prof. Dr Seema Agarwal
Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner

Tag der mündlichen Prüfung: 16.05.2012

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
1. Einleitung.....	1
2. Motivation und Zielsetzung	2
3. Grundlagen und Literatur	6
3.1 Polymerisationstechniken	6
3.1.1 Freie radikalische Polymerisation	6
3.1.2 Radikalische Atom Transfer Polymerisation	8
3.1.3 Emulsionspolymerisation	12
3.2 Elektrosinnen.....	15
3.3 Antibakterielle Polymere und antibakterielle Polymercompositmaterialien	17
3.3.1 Ausrüstung von Polymeren mit nanopartikulärem Silber	17
3.3.2 Antibakterielle Polymere	19
3.4 Funktionalisierung von elektroverspinnenen Fasern	22
3.5 Anionenaustauschchromatografie.....	29
4. Ergebnisse und Diskussion	32
4.1 Herstellung eines elektroverspinnbaren Polymermakroinitiators.....	32
4.1.1 Synthese von TMS-geschütztem HEMA	35
4.1.2 Copolymerisation von TMS-HEMA und MMA	37
4.1.3 Herstellung eines elektroverspinnbaren ATRP-Makroinitiators	39
4.1.4 Herstellung von Makroinitiatorfilmen	42
4.1.5 Herstellung von Makroinitiatorfasern	43
4.2 Herstellung thermoresponsiver Fasern und Filme	47
4.2.1 Polymerisation von P(NIPAm) an Makroinitiatorfilme	50

4.2.2 Polymerisation von P(NIPAm) an Makroinitiatorfasern	55
4.2.3 Tests auf Thermoresponsivität	61
4.3 Herstellung pH-responsiver Fasern	66
4.3.1 Polymerisation von P(4VP) an Makroinitiatorfasern	67
4.3.2 Tests auf pH-responsivität	74
4.4 Herstellung antibakterieller Fasern	77
4.4.1 Ausstattung P(4VP) gepfropfter Fasern mit Nanosilber	78
4.4.2 Polymerisation von P(DMAEMA) an Makroinitiatorfasern	85
4.4.3 Quarternisierung von P(DMAEMA) gepfropften Fasern	89
4.4.4 Beschichtung von anionischen elektroversponnenen Fasern mit kationischen Dispersionen	92
4.4.5 Antibakterielle Wirkung modifizierter elektroversponnener Faservliese	96
4.5 Funktionale elektroversponnene Fasern aus wässrigen Systemen	100
4.5.1 Darstellung von Poly(butylacrylat- <i>ran</i> -2-(2-brompropionyloxy)ethylmethacrylat- <i>ran</i> -benzophenonmethacrylat) Latex	101
4.5.2 Elektrospinnen funktionalisierbarer wässriger Dispersionen	103
4.5.3 Polymerisation von P(DMAEMA) an vernetzte PBBB Fasern	108
4.6 Herstellung von Polymerpartikeln für die Anionen- austauschchromatografie	113
4.6.1 Darstellung von Poly(methylmethacrylat- <i>ran</i> -2-(2-bromisobutyryloxy)ethylmethacrylat- <i>ran</i> -Allylmethacrylat) (MIP) Latex	114
4.6.2 Polymerisation von P(DMAEMA) auf MIP Latexpartikel	115
4.6.3 Quarternisierung der P(DMAEMA)@MIP Partikeln	120
4.6.2 Verwendung von QP(DMAEMA) Partikeln in der Anionen-	
austauschchromatografie	123
5. Zusammenfassung	126
6. Ausblick	129

7. Experimenteller Teil	130
7.1 Verwendete Geräte	130
7.2 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel	133
7.3 Synthesen und Arbeitstechniken	134
Synthese von TMS-HEMA (CB080310)	134
Synthese des statistischen Copolymers P(MMA- <i>ran</i> -HEMA) (CB090810b)	135
Synthese des Makroinitiators P(MMA- <i>ran</i> -BIEM) (CB120810)	136
Elektrospinnen des Makroinitiators P(MMA- <i>ran</i> -BIBM) (CB230810)	136
Pfropfung von P(NIPAm) auf Makroinitiatorfasern/filme aus P(MMA- <i>ran</i> -BIBM) (CB230810/ CB220610)	137
Allgemeine Synthesevorschrift für die Pfropfung von P(4VP) auf P(MMA- <i>ran</i> -BIBM) Makroinitiatorfasern (CB090211)	138
Gehaltsbestimmung für P(NIPAm) und P(4VP) durch quantitative IR Spektroskopie	139
Quellungsversuche mit P(4VP)@MI Fasern (CB030112)	140
Beschichtung von P(4VP)@MI Fasern mit Silbernanopartikeln (CB240511)	140
Allgemeine Synthesevorschrift für die Pfropfung von P(DMAEMA) auf Makroinitiatorfasern aus P(MMA- <i>ran</i> -BIEM) (CB180711)	141
Quarternisierung von P(DMAEMA)@MI Fasern mit Ethylbromid (CB210711)	142
Synthese von 2-Methacryloxyethyl-2'-bromisobutyrat (MEB) [150] (CB160511)	142
Synthese eines P(MMA- <i>ran</i> -BIBM- <i>ran</i> -AMA) Latex (MIP) (CB100911)	143
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von DMAEMA auf MIP Latex (CB150911a)	144
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Quarternisierung von P(DMAEMA)@MIP Latex (CB220911)	145
Synthese eines P(BA- <i>ran</i> -BIBM- <i>ran</i> -BP) Latex (PBBB) (CB080811)	146
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von DMAEMA auf elektroverspinnene PBBB Fasern (CB170811)	147

Inhaltsverzeichnis

Antibakterielle Tests	148
8. Danksagung	149
9. Literaturverzeichnis	151

Abkürzungsverzeichnis

AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
°C	Grad Celsius
µL	Mikroliter
µm	Mikrometer
act.	Aktivierung
AGET ATRP	engl. Activator Generated by Electron Transfer
ATR	engl. Attenuated Total Reflection
ATRP	engl. Atom Transfer Radical Polymerisation
a.u.	engl. arbitrary units
Au	Gold
BA	Butylacrylat
BIBM	2-(2-bromoisobutyryloxy)ethylmethacrylat
BPMA	Poly(methymethacrylat- <i>ran</i> -2-(2-bromoisobutyryloxy)ethylmethacrylat- <i>ran</i> -allylmethacrylat)
ca.	circa
cm	Zentimeter
Cu	Kupfer
CuSO ₄	Kupfersulfat
d	Chemische Verschiebung
deakt.	Deaktivierung
DMAP	4-Dimethyl-Aminopyridin
DMMEP	Dimethy methacryloyloxyethylphosphate
DMEAMA	2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat
DMF	Dimethylformamid
DSC	engl. Differential Scanning Calorimetry
EDX	engl. Energy disperse X-ray analysis
engl.	englisch

Abkürzungsverzeichnis

Et ₃ N	Triethylamin
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatografie
h	Stunde
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
IR	Infrarot
kat.	katalytisch
keV	Kiloelektronenvolt
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Rührgerät
L	Liter
LCST	engl. Lower critical solution temperature
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Me ₆ TREN	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
MEB	2-Methacryloxyethyl-2'-bromisobutyrat
MeOH	Methanol
mg	Milligram
MI	Makroinitiator
min	Minuten
MIP	Poly(methymethacrylat- <i>ran</i> -2-(2-bromisobutyryloxy)ethylmethacrylat- <i>ran</i> -allylmethacrylat) Latex
mL	Milliliter
m/m	Masse zu Masse
MMA	Methylmethacrylat
mmol	Millimol
M _t	Übergangsmetall
NIPAm	N-Isopropylacrylamid
nm	Nanometer
NMP	engl. Nitroxide Mediated Polymerisation
NMR	engl. Nuclear Magnetic Resonance

Abkürzungsverzeichnis

PBBB	Poly(butylacrylat- <i>ran</i> -2-(2-brompropionyloxy)ethylmethacrylat- <i>ran</i> -benzophenonmethacrylat)
P(DMAEMA)@MI	Poly(2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat)) auf Makroinitiatorfasern
P(DMAEMA)@MIP	Poly(2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat)) auf Makroinitiatorpartikeln
P(4VP)	Poly(4-vinylpyridin)
P(4VP)@MI	Poly(4-vinylpyridin) auf Makroinitiatorfasern
P(4VP)@MI@Ag	Silbernanopartikel auf P(4VP)@MI
PAN	Poly(acrylnitril)
PMDETA	Pentamethyldiethylenetriamine
ppm	engl. parts per million
PVA	Poly(vinylalkohol)
PVP	Poly(vinylpyrrolidinon)
R	Rest
RAFT	engl. Reversible Addition Fragmentation Transfer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
Si	Silizium
sec	Sekunde
Si-ATRP	engl. Surface Initiated ATRP
std.	Stunde
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
THF	Tetrahydrofuran
TSB	engl. tryptic soy broth
UV	Ultraviolett

1. Einleitung

Polymermaterialien, die neben klassischen Aspekten wie z.B. Formstabilität, Transparenz, Flexibilität, Schlagzähigkeit weitere Funktionen ausüben, sind in den letzten Jahren immer weiter in den Fokus der Wissenschaft gerückt. Solche funktionalen Materialien können z.B. bioabbaubar, antistatisch, selbstheilend oder antibakteriell sein. Es ist ebenfalls möglich Polymere herzustellen, welche auf externe Stimuli wie Temperatur, pH-Wert oder Licht einer bestimmten Wellenlänge reagieren. Solche Polymermaterialien können dann angeregt durch diese Stimuli ihre makroskopischen Eigenschaften ändern. Diese Materialien bezeichnet man allgemein hin als „intelligente Materialien“ oder „smart materials“ (engl.).

Ein potentiell sehr großes Anwendungsgebiet dieser Materialien ist die Medizin. Hier können Wirkstoffe in intelligente Polymere eingekapselt werden, um eine zielgerichtete Freisetzung der Medikamente zu ermöglichen. Anwenden kann man dieses beispielsweise in der Krebstherapie. Hierbei wäre es möglich Tumore durch Ultraschall oder Mikrowellen gezielt zu erwärmen, um dann Medikamente in einer temperaturempfindlichen Mikrokapsel gezielt in den Tumor zu applizieren [1]. Dieses könnte die nicht unerheblichen Belastungen einer Chemotherapie deutlich verringern.

Für medizinische Zwecke spielen antibakterielle Polymermaterialien ebenfalls eine sehr wichtige Rolle. Diese können, wenn sie auf Oberflächen von medizinischen Geräten und klinischen Besteck immobilisiert sind, die Ausbreitung von pathogenen Keimen in Krankenhäusern vermindern.

Antibakterielle Materialien spielen nicht nur bei Anwendungen in Krankenhäusern eine große Rolle. Auch simple Gegenstände im Haushalt, wie Spülschwämme oder Küchentücher können mit antibakteriellen Eigenschaften ausgerüstet werden, um krankheitsverursachende Keime des normalen Lebensalltags zu reduzieren.

2. Motivation und Zielsetzung

Die Kombination von nano- bzw. submikroskaligen Objekten mit spezifischen Funktionen eröffnet die Möglichkeit Materialien mit einzigartigen Eigenschaften herzustellen. Die besonders große Oberfläche der nano- oder submikrostrukturierten Objekte führt häufig dazu Materialeigenschaften in vielerlei Hinsicht zu verbessern. Dies ermöglicht beispielsweise die Herstellung superhydrophober Filme [2] oder Fasermaterialien [3].

Des Weiteren ist es möglich diese Oberflächen „schaltbar“ zu gestalten. So können beispielsweise Partikel oder Fasern mit „intelligenten“ bzw. responsiven Polymeren beschichtet werden, um die Eigenschaften dieser durch die Einwirkung eines externen Stimulus maßgeblich zu verändern. Dieser Eingriff kann dazu führen, dass sich Eigenschaften wie Hydrophobie an- oder ausschalten lassen. Als Anwendungsbeispiel seien hier Zellkulturschalen genannt. Diese können mit einem thermoresponsiven Polymer beschichtet werden [4]. Beim Überschreiten einer bestimmten Temperatur verändert sich dann die Hydrophilie der Zellkulturschale, was dazu führt dass sich die auf der Oberfläche befindlichen Zellen zerstörungsfrei von der Oberfläche der Zellkulturschale ablösen. Diesen Vorgang kann man noch wesentlich verstärken, indem man die Oberfläche durch Nanopartikel oder Fasern strukturiert. Des Weiteren könnte die vergrößerte Oberfläche ebenfalls eine positive Auswirkung auf das Zellwachstum haben. Ähnliche Effekte kann man durch die Kombination mit pH-responsiven Materialien erzeugen. Auch hier lassen sich Hydrophilie und Hydrophobizität steuern [5]. Es lässt sich jedoch nicht nur die Benetzbarkeit beeinflussen, sondern auch die Größe bestimmter Materialien. So können Nanopartikel abhängig von der Temperatur [6] oder dem pH-Wert [7] ihre Größe verändern. Bei Fasern kann der Faserdurchmesser geändert werden [8] und damit beispielsweise die Porosität. Gleiches kann auch bei nano- bzw. mikroporösen Membranen erfolgen [9]. Diese Materialien finden z.B. in der Filtration Anwendung. Hier könnte man den Durchfluss durch eine Membran über die Temperatur [9] oder den pH-Wert kontrollieren [10].

Die vorliegende Arbeit soll Konzepte aufzeigen um Fasern und Partikel mit bestimmten Funktionen auszurüsten. Insbesondere stehen Thermoresponsivität, pH-Responsivität und eine antibakterielle Aktivität von Fasermaterialien im Fokus. Diese sollten durch das Elektrospleinverfahren hergestellt und nachträglich funktionalisiert werden.

Durch dieses Verfahren ist es möglich Polymerfasern mit Durchmessern die deutlich unter 1 μm liegen, zu generieren. Teilweise ist es sogar gelungen Polymerfasern mit Durchmessern von unter 10 nm herzustellen [11]. Das Elektrospleinverfahren wurde bereits 1929 durch Formhals zum Patent angemeldet [12], geriet dann aber für längere Zeit in Vergessenheit.

Die einfache Konstruktionsweise von Elektrospleinanlagen und ein größeres industrielles Interesse gerade im Filtrationsbereich haben dazu geführt, dass die Publikationszahlen zu diesem Thema in den letzten zehn Jahren nahezu explosionsartig angestiegen sind (Abbildung 1).

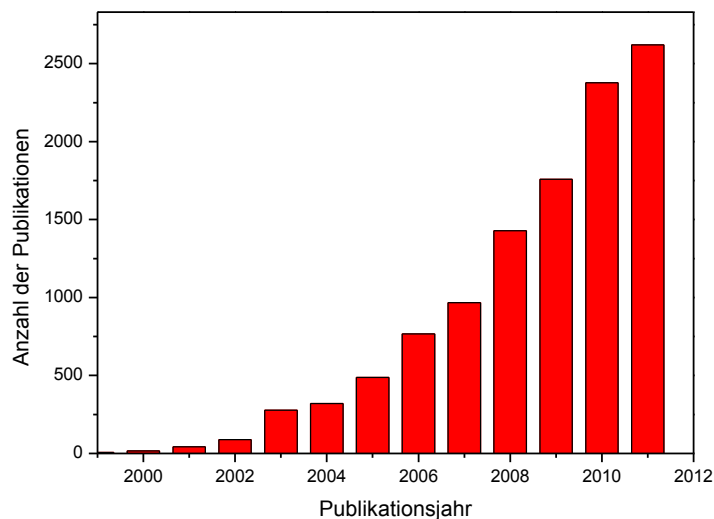


Abbildung 1: Publikationen zum Thema “electrospinning” im Zeitraum 1999-2011 (SciFinder).

Aufgrund des hohen Forschungsaufwandes ist der Aufbau von Elektrospleinanlagen, wesentlich verbessert worden. Heute ist es durchaus möglich industriell großflächige Beschichtungen mit Polymernanofasern herzustellen. Solche Anlagen werden beispielsweise von der Firma Elmarco produziert.

Normalerweise greift man beim Elektrosplein auf Lösungsspleinverfahren zurück. Das heißt, dass die zu verarbeitenden Polymere zunächst in einem Lösungsmittel aufgelöst

werden bevor sie verarbeitet werden. Prinzipiell ist es aber auch möglich Polymere aus einer Schmelze zu verspinnen. Jedoch findet dies nicht so häufig Anwendung, da der technische Aufwand wesentlich höher ist. Das Lösungsspinnverfahren birgt allerdings auch große Probleme. Bei Polymeren, die aus organischen Lösungsmitteln versponnen werden, fallen die Lösungsmittel als Abfallprodukt an. Dies ist sehr kostenintensiv und ineffizient, da die diese aufwendig wieder aufgefangen werden müssen. Bei Polymeren, die man aus wässrigen Lösungen verarbeitet, besteht jedoch meist das Problem, dass sich die Fasern bei Kontakt mit Wasser wieder auflösen. Das kann verhindert werden indem die Fasern während des Prozesses [13] oder nachträglich [14] vernetzt werden, was allerdings nicht immer möglich ist. Einen weiteren Ansatz dazu liefern die Arbeiten von Greiner und Stojkovic in denen Latexdispersionen versponnen werden [15, 16]. Hierbei war es möglich wasserunlösliche Polymere in Form von wässrigen Dispersionen in Gegenwart von einem sogenannten Matrixpolymer zu elektroversponnenen Fasern zu verarbeiten.

Dieses Konzept soll auch in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen werden, um zu zeigen, wie es mit Hilfe funktionalisierbarer Polymerdispersionen möglich ist funktionalisierbare elektroversponnene Fasern herzustellen.

Ausgehend von diesen Dispersionen sollen durch leichte Synthesemodifikation am Ende dieser Arbeit auch Dispersionen hergestellt werden, welche sich für die Ionenchromatografie eignen.

Das Hauptziel dieser Arbeit war jedoch die chemische Funktionalisierung elektroversponnener Fasern für textile Applikationen in einem Verbundprojekt des BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung). Daher war es stets oberste Prämisse schnelle, hoch selektive und vor allen Dingen nicht toxische Funktionalisierungsstrategien zu entwickeln. Aufgrund dessen wurde hier eine Kombination aus freier radikalischer Polymerisation und radikalischer Atom transfer Polymerisation (ATRP) angewendet. Letztere soll speziell für die Beschichtung von elektroversponnenen Fasern und von Polymernanopartikeln zum Einsatz kommen.

Die hier angewendete Methode der radikalischen Atom transfer Polymerisation wird auch oberflächeninitiierte Atom transfer Polymerisation (SI-ATRP) genannt. Diese unterscheidet sich im Wesentlichen dadurch, dass der Initiator für diese Reaktion nicht im Lösungsmittel gelöst vorliegt, sondern auf einem Feststoff immobilisiert ist. Das heißt,

dass die Polymerketten auf einem Feststoff aufgebaut werden können. Dabei eignen sich prinzipiell alle Monomere, welche auch durch eine ATRP in Lösung polymerisierbar sind. Im Gegensatz zur freien radikalischen Polymerisation [17] und der RAFT-Polymerisation [18, 19], welche auch von festen Substraten möglich sind, bietet die SI-ATRP den Vorteil, dass die Homopolymere nicht als Nebenprodukt auftreten. Die Reaktion kann auf verschiedensten Substraten durchgeführt werden. Denkbar sind Polymere, Silikate oder Metalle. Dabei können auch unterschiedliche Formen der Substrate eingesetzt werden. Möglich sind flache Oberflächen wie Siliciumwafer oder Graphenschichten oder aber auch gekrümmte Oberflächen wie bei sphärischen Mikro- oder Nanopartikeln.

Aus diesen Gründen eignet sich diese Methode auch sehr gut zur Funktionalisierung von elektroversponnenen Fasern.

Die Charakterisierung erfolgte mit NMR- und IR-Spektroskopie. Zur Bestimmung des Glaspunktes und der thermischen Stabilität kamen DSC (dynamische Differentialkalorimetrie) und TGA (Thermogravimetrie) zum Einsatz. Da es sich um strukturierte Objekte handelt, sollten Faser- und Partikelmorphologien sowie deren Durchmesser durch mikroskopische Methoden bestimmt werden. Ebenfalls sollten Methoden entwickelt werden, um die Materialien auf Thermoresponsivität und pH-Responsivität zu untersuchen. Bei antibakteriellen Fasermaterialien sollte die Wirkung dieser durch in der Arbeitsgruppe Agarwal standardisierte Tests verifiziert werden. Hierdurch waren Aussagen über eine generelle antibakterielle Aktivität und im speziellen auch über eine zeitliche Reduktion von Bakterien möglich. Bei der Herstellung der antibakteriellen Fasermaterialien sollten dann verschiedene Vorgehensweisen herangezogen werden. Diese umfassten einerseits die Beschichtung mit antibakteriellen Partikeln und andererseits die Ausrüstung von Fasern mit einem intrinsisch antibakteriell wirkenden Polymer.

3. Grundlagen und Literatur

3.1 Polymerisationstechniken

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit angewendeten Polymerisationstechniken aufgeführt und erläutert.

3.1.1 Freie radikalische Polymerisation

Die freie radikalische Polymerisation ist eine der am weitesten verbreiteten Polymerisationstechniken und gehört zu den Kettenwachstumsreaktionen. Sie besteht im Wesentlichen aus vier Schritten: Die Initiierungsreaktion, die Startreaktion, die Kettenwachstumsreaktion und die Abbruchreaktion (Abbildung 2). Die Initiierung besteht aus der Bildung von Initiatorradikalen (I). Solche Initiatoren können z.B. Benzoylperoxid (BPO) oder 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) sein, die beim Erhitzen zu zwei Initiatorradikalen reagieren. Ebenfalls möglich sind Initiationsreaktionen bei denen die Radikalbildung durch Reduktionsprozesse entsteht. Nachdem sich die Initiatorradikale gebildet haben, lagern sich in der Startreaktion Monomere (M) an diese an, der Radikalzustand bleibt dabei erhalten. Die Anlagerung bei Vinylmonomeren kann auf zwei unterschiedliche Weisen erfolgen. Allerdings ist die Anti-Markovnikov-Addition aus sterischen Gründen und aufgrund einer geringeren Aktivierungsenergie bevorzugt.

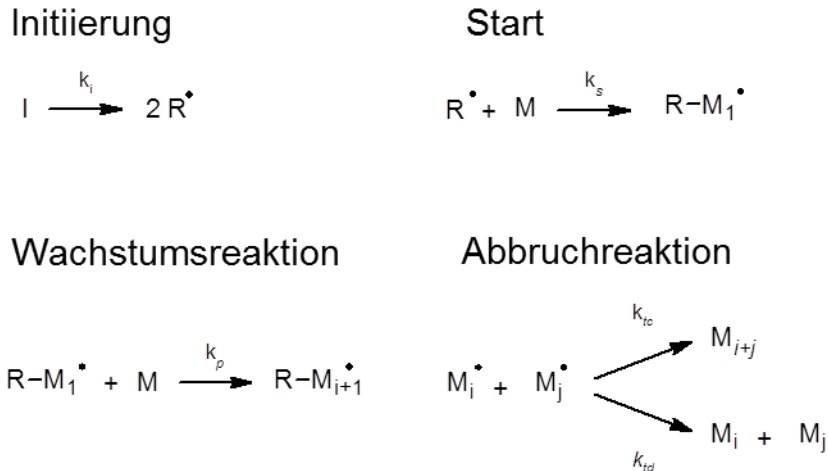


Abbildung 2: Reaktionsschema der freien radikalischen Polymerisation.

Beim Kettenwachstum werden weitere Monomereinheiten an das in der Startreaktion gebildete Radikal angelagert. Hier bestehen ebenfalls mehrere Möglichkeiten für die Anlagerung. Zum einen kann ein Kopf-Kopf-Addukt und zum anderen ein Kopf-Schwanz-Addukt entstehen. Letzteres wird aufgrund einer Stabilisierung am Radikalzentrum jedoch meist bevorzugt. Durch die Addition weiterer Monomereinheiten kommt es anschließend zur Bildung eines Makromoleküls.

Wie bei allen Kettenwachstumsreaktionen steigt auch bei der freien radikalischen Polymerisation der Polymerisationsgrad mit zunehmendem Umsatz schnell an bis ein Grenzwert erreicht ist (Abbildung 3).

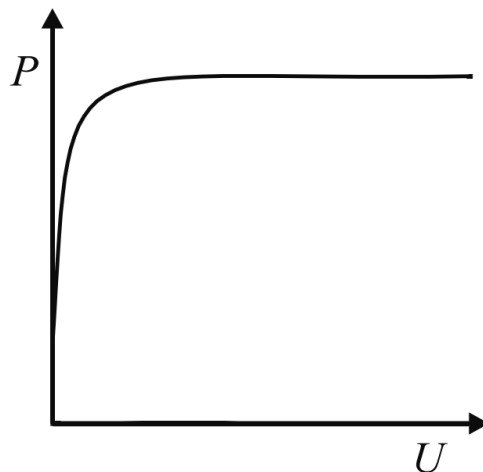


Abbildung 3: Abhängigkeit des Polymerisationsgrades P vom Umsatz U [20].

Die Abbruchreaktion kann durch die Rekombination zweier Makroradikale erfolgen oder durch eine Disproportionierung bei der ein Wasserstoffatom zwischen den wachsenden Ketten übertragen wird. Im Gegensatz zur Disproportionierung, bei der das Molekulargewicht erhalten bleibt, steigt das Molekulargewicht bei der Rekombination. Während der Reaktion kann es allerdings auch zu Nebenreaktionen, wie der Kettenübertragung kommen. Hier werden Wasserstoffatome entweder intramolekular oder intermolekular übertragen. Dies hat zwar keinen Einfluss auf die Wachstumsrate, senkt jedoch den Polymerisationsgrad.

3.1.2 Radikalische Atom Transfer Polymerisation

Neben der freien radikalischen Polymerisation, welche in ihrer Durchführung sehr einfach ist, gibt es noch weitere radikalische Polymerisationstechniken. Diese sind zwar meist etwas komplizierter in ihrer Durchführung, haben dafür allerdings den Vorteil, dass man geringe Polydispersitäten oder kompliziertere Polymerarchitekturen wie Blockcopolymere oder Sternpolymere erzeugen kann. Diese Polymerisationstechniken werden kontrollierte radikalische Polymerisationen genannt. Dazu zählen die reversible additions fragmentations Polymerisation (RAFT), die Nitroxid vermittelte Polymerisation und die Atom Transfer Polymerisation (ATRP). Ihnen gemein ist ein schnelles dynamisches Gleichgewicht zwischen der wachsenden Polymerkette (der aktiven Spezies) und einer inaktiven Form (schlafende Spezies) (Abbildung 4). Das Gleichgewicht liegt hierbei fast komplett auf der Seite der schlafenden Spezies, was zu einer sehr geringen Konzentration an Radikalen in der Reaktionslösung führt. Daher kommt es während der Reaktion kaum zu Nebenreaktionen, was dann beispielsweise zu einem linear wachsenden Molekulargewicht während der Reaktion führt. Des Weiteren kann bei einer idealen Reaktionsführung auch eine Kontrolle der Endgruppen erfolgen.

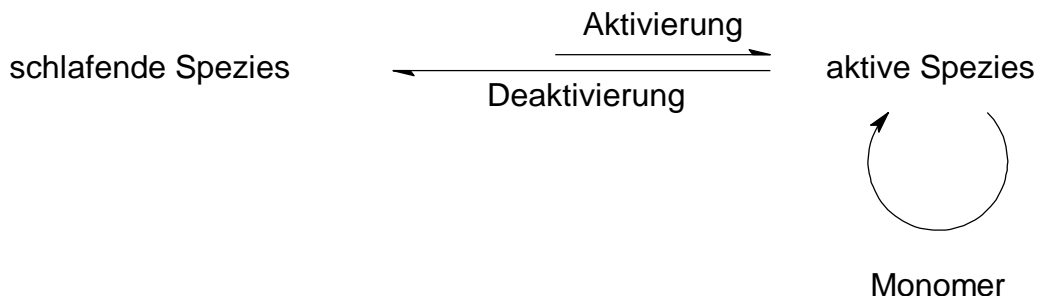


Abbildung 4: Gleichgewicht zwischen schlafender und aktiver Spezies bei kontrollierten radikalischen Polymerisationen.

Bei der ATRP handelt es sich um eine übergangsmetallkatalysierte Reaktion, die 1995 fast zeitgleich von Sawamoto [21] und Matyjaszewski [22] entdeckt wurde. Die Reaktion beruht darauf, dass in einem schnellen reversiblen Redoxprozess zwischen einem Alkylhalogenid und einem Übergangsmetallkomplex Radikale gebildet werden, die dann eine Polymerisation auslösen (Abbildung 5). Das Gleichgewicht liegt bei diesen Reaktionen, wie auch bei den anderen kontrollierten radikalischen Polymerisationstechniken, stark auf der Seite der inaktiven Spezies.

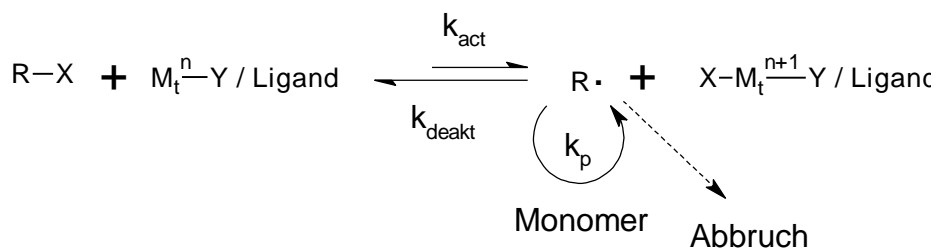


Abbildung 5: Reaktionsschema der radikalischen Atom Transfer Polymerisation.

Ein Vorteil der ATRP ist die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und Lösungsmitteln. So ist es nicht nur möglich Monomere mit unkreativen Seitengruppen wie Styrol-derivate kontrolliert zu polymerisieren, sondern auch Monomere mit reaktiveren Seitengruppen wie Methacrylate, Acrylsäuren oder Acrylamide. Die Anpassung der Reaktionsbedingungen an die jeweiligen Monomere gestaltet sich hierbei durch die hohe Anzahl an kommerziell verfügbaren Katalysatoren und Initiatoren (Abbildung 6) oft einfacher als beispielsweise bei der RAFT Polymerisation.

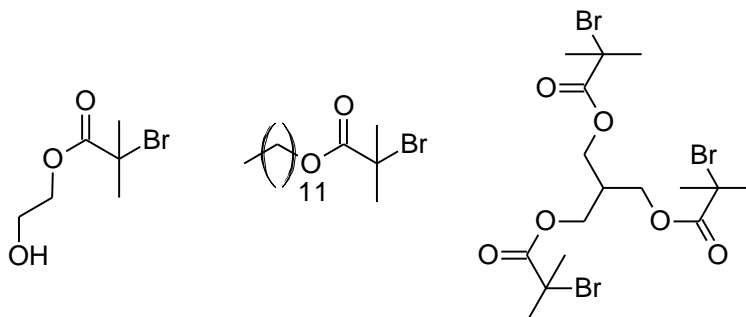


Abbildung 6: Beispiele kommerziell erhältlicher ATRP-Initiatoren.

Die Möglichkeit die Polymerisationen im wässrigen Medium oder in Alkoholen durchzuführen, bietet aus ökologischer Sicht ebenfalls große Vorteile. Unvorteilhaft ist, dass die Polymere für biomedizinische Anwendung aufwendig von Übergangsmetallresten befreit werden müssen. Hier können jedoch auch unbedenkliche Enzyme mit katalytisch aktiven Metallzentren eingesetzt werden. Eines dieser Enzyme ist die Meerrettichperoxidase mit der sich beispielsweise N-Isopropylacrylamid polymerisieren lässt [23],

Überdies ist auch erwähnenswert, dass es möglich ist Polymerisationen durch die sogenannte AGET-ATRP (Aktivator generiert durch Elektronentransfer) ohne luftempfindliche Metallkomplexe wie Cu(I)-Komplexe durchzuführen. Hier wird der reaktive Metallkomplex durch ein der Reaktion zugegebenes Reduktionsmittel während der Reaktion erzeugt [24, 25]. Das erlaubt sogar Reaktionen in Gegenwart von geringen Mengen an Sauerstoff.

Ein anderes Gebiet, bei dem sich die ATRP sehr stark etabliert hat ist die Oberflächenpolymerisation (SI-ATRP). Die SI-ATRP hat im Gegensatz zu vielen anderen Oberflächenpolymerisationstechniken den Vorteil, dass im Idealfall kein Homopolymer entsteht. Außerdem können mit dieser Technik auch Blockcopolymere [26] oder verzweigte Polymere [27] auf Oberflächen erzeugt werden. Voraussetzung für eine oberflächeninitiierte Atomtransferpolymerisation ist lediglich, dass sich initiiierende Gruppen an der Oberfläche des zu funktionalisierenden Substrates befinden. In vielen Fällen können initiiierende Gruppen durch einfache Reaktionen direkt auf der Oberfläche immobilisiert werden, wie es beispielsweise bei Siliziumwafern [28] oder Goldoberflächen der Fall ist (Abbildung 7). Bei Polymeren können funktionale

Gruppen wie Hydroxygruppen, Alkine oder Carbonsäuregruppen an der Oberfläche zur Immobilisierung genutzt werden.

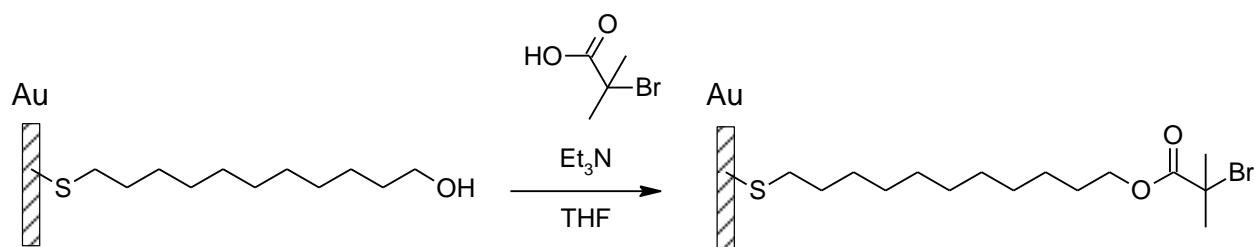


Abbildung 7: Thiolvermittelte Immobilisierung eines ATRP-Initiators auf einer Goldoberfläche [29].

Ferner können bei Polymersubstraten auch bereits bestehende Initiatorseitengruppen [30] oder Endgruppen [31] im Polymer zur Initiierung verwendet werden.

Die Charakterisierung von Polymeren, die auf Oberflächen hergestellt wurden, gestaltet sich wesentlich komplizierter als in Lösung, da sie nicht direkt per GPC (Gelpermeationschromatographie) oder NMR analysiert werden können und somit z.B. die Bestimmung von Molekulargewichten unzugänglich ist. In einigen Fällen ist es jedoch möglich, die auf den Oberflächen befindlichen Polymerketten selektiv abzuspalten und separat zu charakterisieren. Hierbei kann aber nie ausgeschlossen werden, dass nur ein Teil der Polymerketten abgespalten wird und der Rest auf dem Substrat verbleibt. In anderen Fällen wird während der Oberflächenpolymerisation ein sogenannter Opferinitiator zu der Reaktionsmischung zugegeben. Dieser soll gleichzeitig eine Lösungspolymerisation, bei dem das anfallende Polymer charakterisiert werden kann, auslösen [32, 33]. Neuere theoretische Berechnungen belegen jedoch, dass das an den Oberflächen erzeugte Polymer meist nicht dem Polymer, welches in Lösung erzeugt wurde, übereinstimmt [34]. Zurückzuführen ist dies auf viel näher stehende Kettenenden an der Oberfläche als es in Lösung der Fall wäre. Daraus resultierend können Schlaufen an der Oberfläche entstehen (Abbildung 1), die dazu führen, dass mehr Kettenabbrüche als in Lösungspolymerisationen stattfinden. Daher ist das Molekulargewicht der Polymerketten an der Oberfläche meist kleiner als in Lösung.

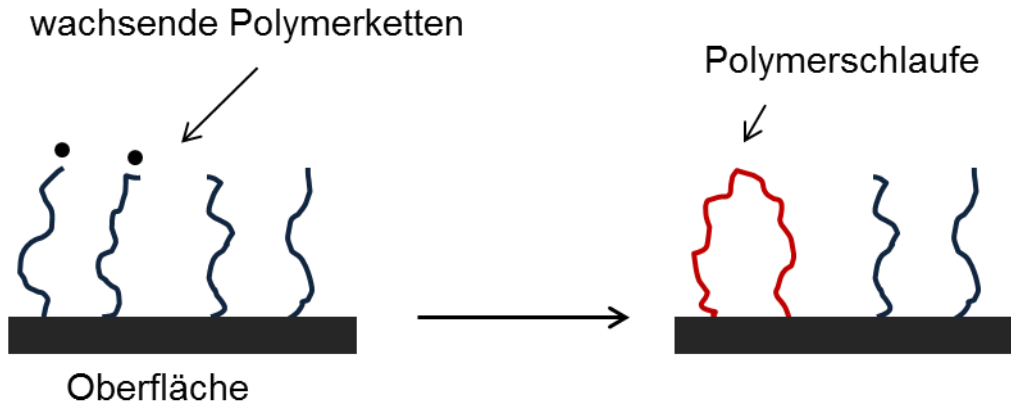


Abbildung 8: Schlaufenbildung bei der SI-ATRP.

3.1.3 Emulsionspolymerisation

Bei der Emulsionspolymerisation handelt es sich meist um eine radikalische Polymerisation, die in einer heterogenen Phase durchgeführt wird. Am wichtigsten sind dabei Emulsionen, die in wässrigem Medium durchgeführt werden. Diese haben auch größere industrielle Relevanz da keine Lösungsmittel verwendet werden müssen.

Wässrige Emulsionen werden durch eine Mischung mit wasserunlöslichen Monomeren unter Verwendung von Emulgatoren (Tensiden) erzeugt. Hierbei entstehen Micellen mit etwa 4 nm Durchmesser, die aus ca. 50-100 Emulgatormolekülen bestehen [35]. Die Moleküle sind in der Micelle so ausgerichtet, dass die hydrophilen Segmente des Emulgators nach außen gerichtet sind während die hydrophoben Segmente nach innen gerichtet sind. Im Inneren der Micellen wird dann Monomer eingelagert. Überschüssiges Monomer, das nicht in den Micellen eingelagert werden kann, liegt in größeren Tröpfchen vor (Abbildung 9).

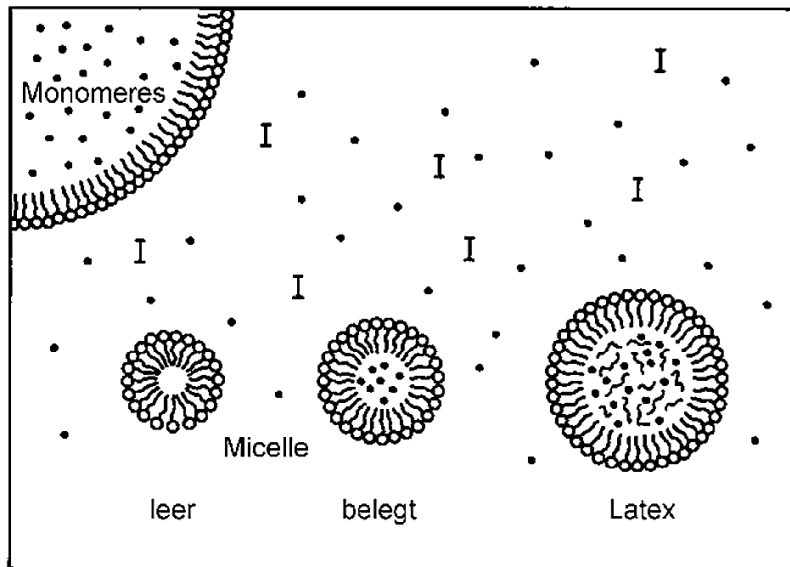


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Emulsionspolymerisation [20].

Die Polymerisation wird durch einen wasserlöslichen Initiator wie Kaliumperoxodisulfat ausgelöst. Nachdem sich die Radikale gebildet haben, dringen diese in die Micellen ein und lösen dort mit dem Monomer eine Polymerisation aus. Durch Diffusionsprozesse kann während der Polymerisation Monomer aus den Tropfen in die Micellen eindringen, was zur Folge hat, dass die Micellen während der Reaktion wachsen. Ab einem Umsatz von 50-80% sind alle Monomertropfen aufgebraucht [35]. Der zeitliche Verlauf einer Emulsionspolymerisation ist in Abbildung 10 dargestellt. Er gliedert sich in drei Abschnitte: Im ersten findet die Polymerisation des Monomers in den Micellen statt. Im zweiten wird das durch Diffusion in die Micellen nachgelieferte Monomer polymerisiert. Als letztes findet die polymerisation des Restmonomers in den Micellen statt.

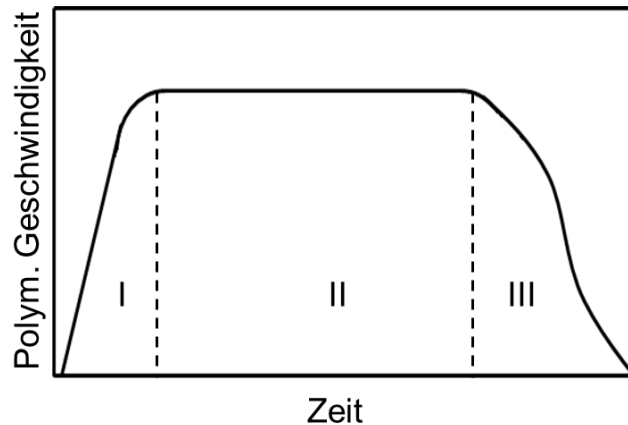


Abbildung 10: Zeitliche Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit bei der Emulsionspolymerisation.

Die entstehenden Polymerpartikel werden Latexpartikel genannt. Diese werden durch den Emulgator in der wässrigen Lösung stabilisiert. Die Größe und Größenverteilung der gebildeten Partikel kann abhängig von den Reaktionsbedingungen variieren.

Eine erweiterte Variante der Emulsionspolymerisation ist die Miniemulsionspolymerisation [36]. Hierbei ist es möglich, sehr kleine Polymerpartikel herzustellen. Unter Verwendung von starken Scherkräften, wie z.B. durch Ultraschall werden sehr kleine Monomertropfen erzeugt. Durch den Einsatz eines sogenannten Hydrophobes wird verhindert, dass die Monomertropfen durch Ostwaldreifung größer werden. Im Gegensatz zu einer konventionellen Emulsionspolymerisation findet die Polymerisation dann in den Monomertropfen statt. Daher wird hierbei ein wasserunlöslicher Initiator verwendet.

3.2 Elektrosponnen

Das Elektrosponnen ist ein physikalischer Prozess, bei dem aus Polymerlösungen oder Polymerschmelzen dünne Fasern im Mikro- oder Nanometerbereich erzeugt werden können [37, 38]. Potentielle Anwendungsgebiete für elektroversponnene Fasern sind Katalyse [39-41], Wundbehandlungen [42, 43], Li-Ionenbatterien [44-46], Tissue Engineering [47-51], Filtration [52, 53] oder mechanische Verstärkung [54, 55] usw.. Der Aufbau einer Elektrospinnanlage ist in Abbildung 11 dargestellt. Er besteht primär aus zwei Elektroden, die an eine Hochspannungsquelle angeschlossen sind.

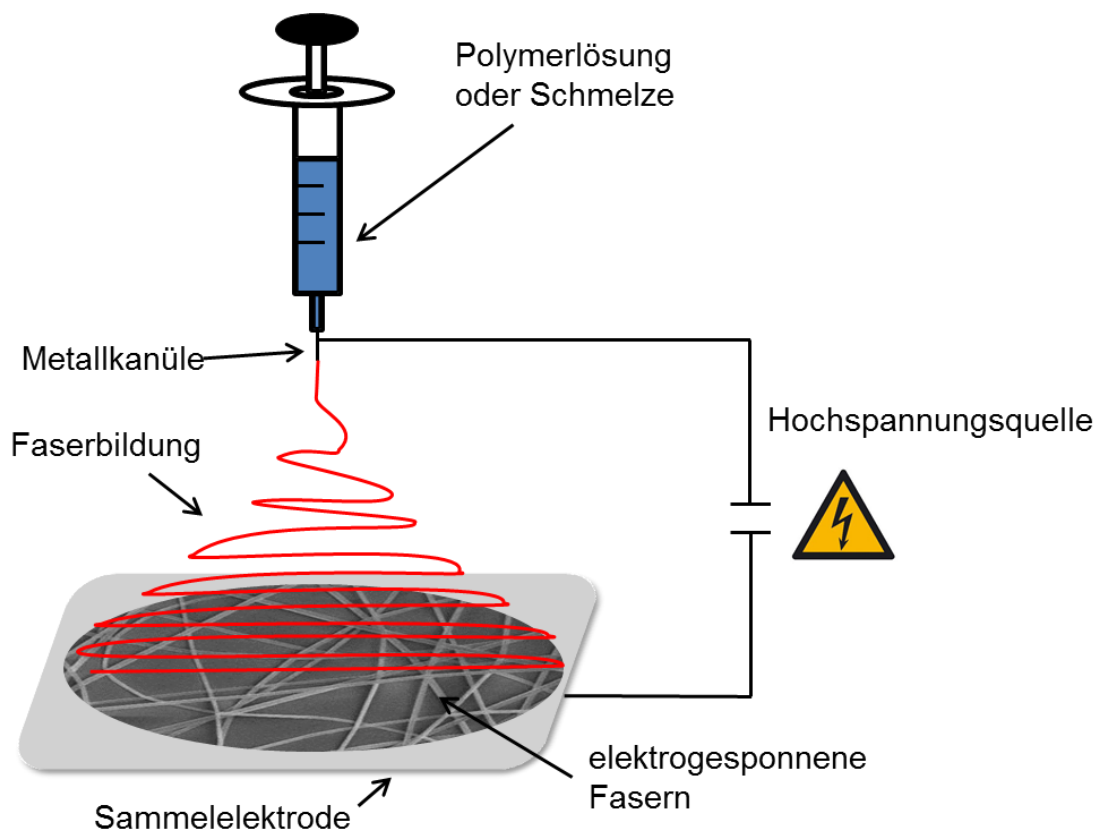


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Elektrospinnapparatur [56].

Eine der Elektroden ist mit der Metallkanüle einer Spritze verbunden. Die andere Elektrode dient zum Auffangen der Fasern und ist in der Regel 10-20 cm von der Kanüle entfernt. In der Spritze befindet sich eine Polymerlösung oder Schmelze. Mittels einer hydraulischen Vorrichtung wird die Polymerlösung mit einer definierten Geschwindigkeit

aus der Kanüle herausgedrückt. Beim Austreten der Schmelze oder Lösung bildet sich ein Tropfen. Beim Anlegen von Hochspannung (typischer Weise 10-40 kV) entstehen an der Oberfläche des Tropfens Ladungen, die sich elektrostatisch abstoßen. Diese Kräfte führen dazu, dass sich der Tropfen verformt und einen sogenannten Taylorkonus bildet (Abbildung 12).

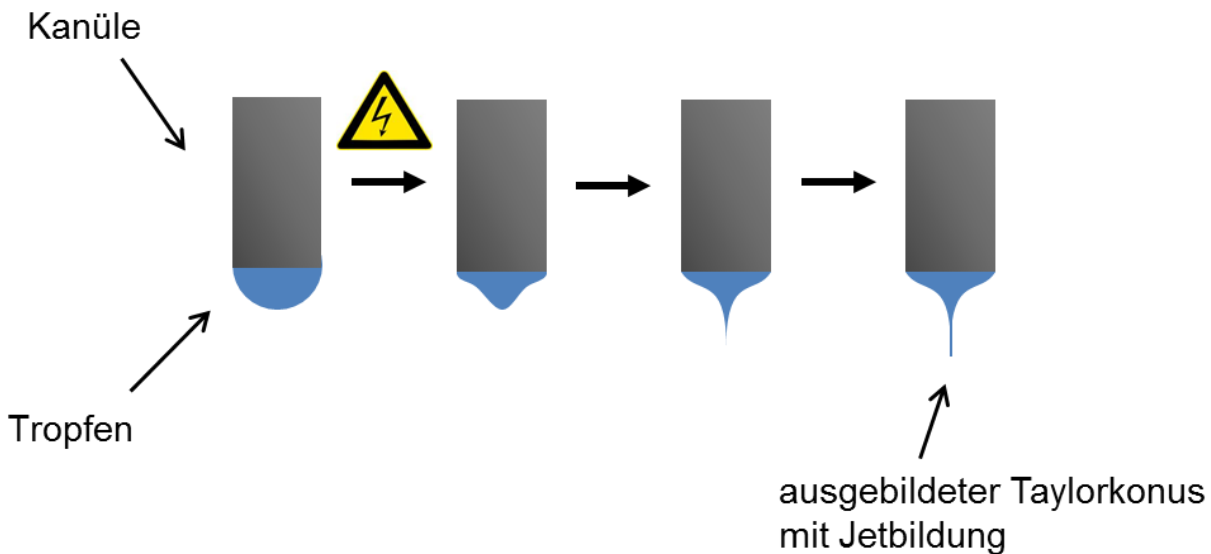


Abbildung 12: Schematische Darstellung der durch Hochspannung induzierten Jetbildung beim Elektrospinnen [57].

Ab einem bestimmten Grenzwert sind die Kräfte, die auf die Flüssigkeit wirken, so stark, dass ein Flüssigkeitsstrahl (Jet) austritt und in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt wird. Durch Instabilitäten, sogenannte „bending instabilities“, trifft der Jet jedoch nicht senkrecht auf die Gegenelektrode auf. Diese Instabilitäten sorgen aufgrund von Oberflächenladungen dafür, dass der Jet senkrecht zur Flussrichtung immer wieder spiralförmig ausgelenkt wird.

Auf dem Weg zur Gegenelektrode verjüngt sich der Flüssigkeitsstrahl und das Lösungsmittel verdampft bzw. die Schmelze erstarrt.

Die auf der Elektrode aufgefangenen Fasern sind im Idealfall endlos und zufällig ausgerichtet. Elektrogesponnene Fasern mit einer bestimmten Ausrichtung können bei Bedarf jedoch mit einer sich sehr schnell drehenden Auffangelektrode erzeugt werden [58].

Der gesamte Prozess ist von sehr vielen Parametern abhängig. Dazu zählen z.B. die Leitfähigkeit der Lösung, die angelegte Spannung, das Molekulargewicht, die Verwicklung (entanglement) der Polymerketten, das verwendete Lösungsmittel und die Luftfeuchtigkeit [11]. Die Verwicklung (entanglement engl.) der Polymerketten spielt hierbei eine besondere Rolle, da ohne diese Eigenschaft das Elektrosplennen nicht möglich wäre. Es sorgt dafür, dass der Flüssigkeitsstrahl nicht in kleine Tropfen zerfällt (Rayleigh Instabilitäten) sondern zu einer zusammenhängenden Faser führt.

3.3 Antibakterielle Polymere und antibakterielle Polymercompositmaterialien

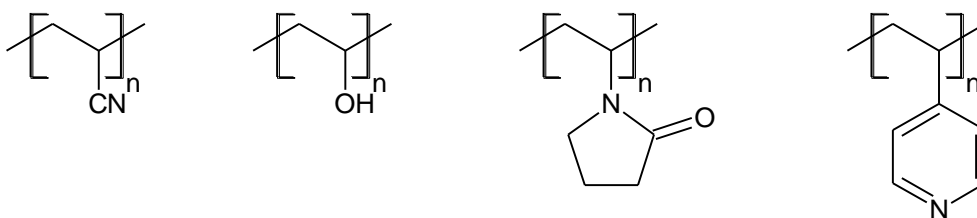
Grundsätzlich gibt es mehrere Möglichkeiten Polymere, mit antibakteriellen Eigenschaften auszurüsten. Einerseits gibt es Polymere die selbst antibakteriell wirken und andererseits können antibakteriell wirkende Substanzen in Polymeren gelöst oder auf ihnen angebunden werden.

3.3.1 Ausrüstung von Polymeren mit nanopartikulärem Silber

Die antibakterielle Wirkung von nanopartikulärem Silber ist schon seit längerer Zeit bekannt. Bereits 1954 wurde kolloidales Silber als biozides Material in den USA registriert [59].

Die Wirkung der Partikel beruht auf der Freisetzung von Silberionen [60] welche die Replikationsfähigkeit der DNA stören und Proteine inhibieren, indem sie z.B. an Thiol-Gruppen dieser binden [61]. Des Weiteren können Partikel in einem Größenbereich von 1-10 nm an die Oberfläche der Zellmembranen koordinieren und sowohl deren Permeabilität als auch deren Respiration stören [60].

Polymersilbernanopartikel werden häufig reduktiv mit Silbersalzen wie Silbernitrat in Gegenwart von kolloidal stabilisierenden Polymeren hergestellt. Diese kolloidal stabilisierenden Polymere können beispielsweise PVA [62], PAN [63], PVP [64] oder P(4VP) [65] sein (Abbildung 13).



Polyacrylnitril Polyvinylalkohol Polyvinylpyrrolidon Poly-4-vinylpyridin

Abbildung 13: Kolloid stabilisierende Polymere.

Polymerstabilisierte Nanopartikel können, auch wenn sie in Materialien wie Fasern oder Folien eingearbeitet werden, deutlich antibakterielle Eigenschaften aufweisen. So berichten Kong und Jang von P(MMA) Nanofasern, die mit PVA stabilisierten Silbernanopartikeln ausgerüstet worden sind und eine starke antibakterielle Wirkung aufweisen [66]. Abbildung 14b belegt, dass rings um solch eine Faserprobe ein Hemmhof gebildet wurde in dem durch austretende Silberionen keine Bakterien mehr wachsen.

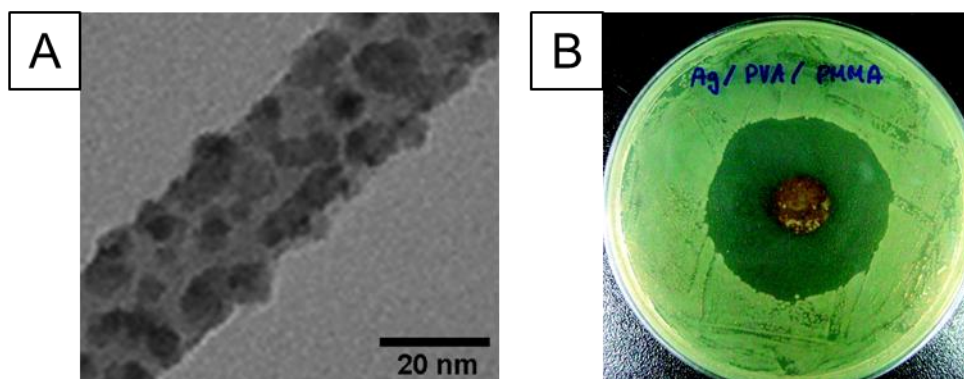


Abbildung 14: (A) P(MMA)-Nanofaser mit Silbernanopartikeln, (B) Test auf antibakterielle Wirkung von P(MMA)-Nanofasern [66].

Polymersilbernanopartikel können auch dazu genutzt werden Oberflächen selektiv durch eine einfache Beschichtung mit diesen antibakteriell auszurüsten. Cyrill et al. haben gezeigt, dass amphiphile hochverzweigte Poly(ethylenimin)silbernanopartikel auf Glasoberflächen abgeschieden werden können, ohne dass diese sich bei Kontakt mit

Wasser ablösen [67]. Der beschichtete Bereich der in Abbildung 15 dargestellten Glasoberflächen zeigt, dass ein Bakterienwachstum dort verhindert worden ist.

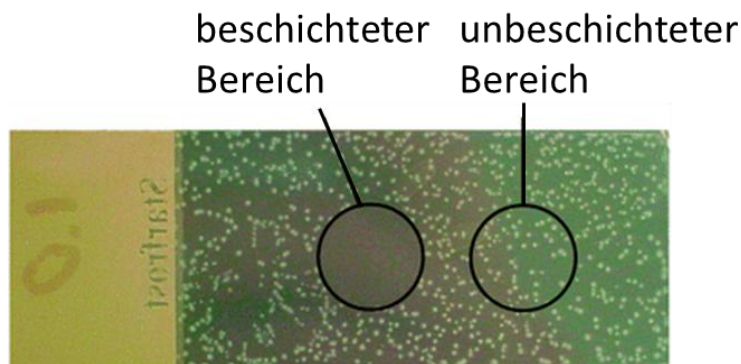


Abbildung 15: Bakterienwachstum auf einer partiell mit Silbernanopartikeln ausgerüsteten Glasoberfläche [67].

3.3.2 Antibakterielle Polymere

Es gibt eine Vielzahl von antibakteriell wirkenden Polymeren (Abbildung 16). Dazu zählen z.B. hydantoin- [68] und phenolhaltige Polymere [69] sowie kationisch geladene Polymere. Kationische Polymere [70, 71] sind von besonderem Interesse, da sie sich sehr leicht durch Quarternisierungsreaktionen aus aminhaltigen Polymeren herstellen lassen. Ebenfalls möglich ist die Polymerisation von bereits quarternisierten Monomeren.

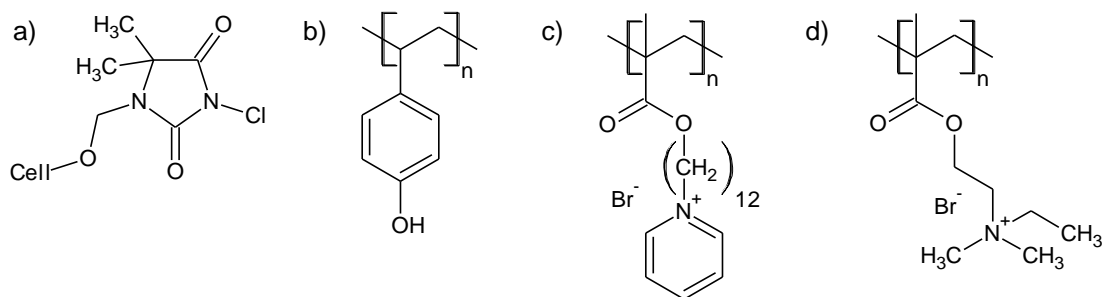


Abbildung 16: Polymere mit antibakterieller Aktivität, (a) hydantionhaltige Cellulose, (b) Poly(4-hydroxystyrol), (c) Poly(methacryldodecylpyridiniumbromid), (d) quarternisiertes Poly(2-(dimethylamino)ethylethacrylat) (PDMAEMA).

Die Wirkung kationischer Polymere wie quarternisiertem P(DMAEMA) beruht darauf, dass die Zellmembran von Bakterien destabilisiert wird, indem divalente Ionen wie Kalzium und Magnesium ausgetauscht werden [72]. Diese Destabilisierung führt infolgedessen dazu, dass die Bakterien absterben. Ein besonderer Vorteil der kationischen Polymere ist, dass diese ihre Wirkung über die Zeit nicht verlieren. Ferner kommt es auch zu keiner Hemmhofbildung wie z.B. bei silberhaltigen Polymeren, da hier keine Substanzen austreten. Somit sind diese Polymere für biomedizinische Anwendungen besonders interessant.

Häufig werden kationische Polymere zur Beschichtung von Oberflächen eingesetzt. Dazu können sie entweder von der Oberfläche aus polymerisiert werden oder z.B. durch eine Clickreaktion an die entsprechende Substratoberfläche angebunden werden. Habnouni et al. zeigten, dass sich ein bioabbaubares Poly(lactid) an der Oberfläche durch eine Clickreaktion mit einem quarternisiertem P(DMAEMA) Copolymer ausrüsten lässt [73] (Abbildung 17).

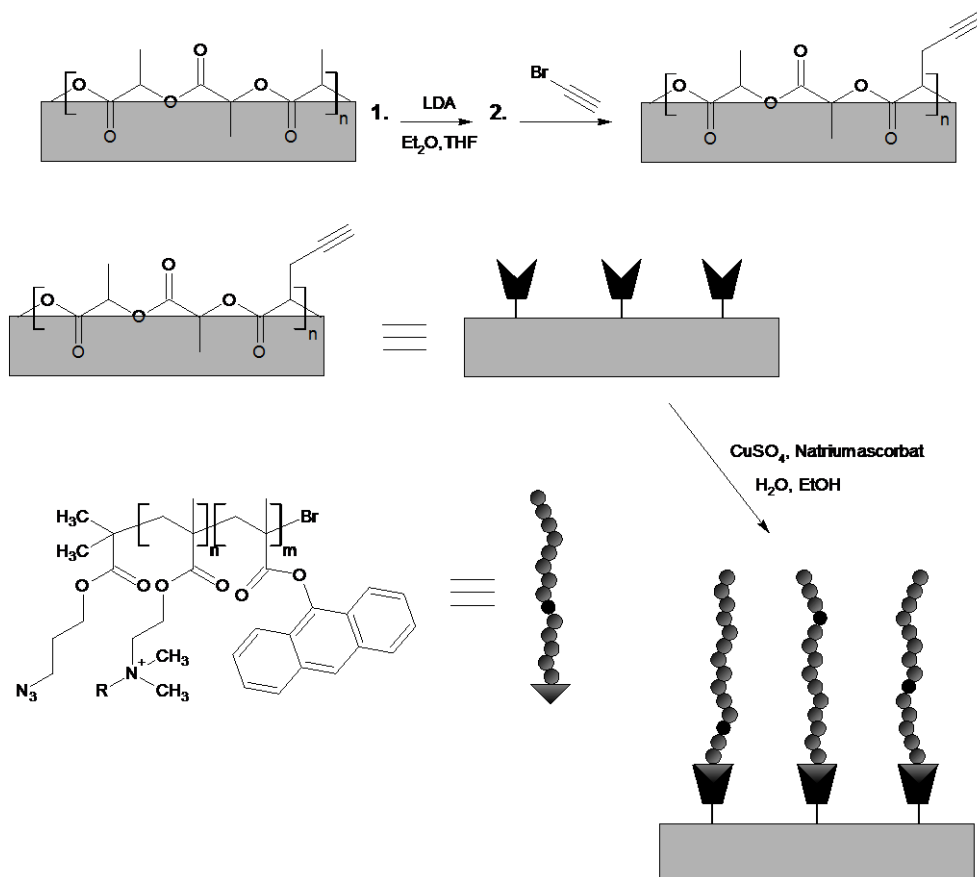


Abbildung 17: Funktionalisierung von Poly(lactid)oberflächen durch Click-Chemie.

Sie demonstrierten ferner, dass das Wachstum von Bakterien auf einer derart modifizierten Oberfläche im Gegensatz zu einer Referenzprobe sehr stark vermindert worden war.

Die Kombination von quarternisiertem DMAEMA mit anderen auf der Oberfläche immobilisierten Polymeren ermöglicht die Herstellung multifunktionaler Oberflächen. Xing et al. zeigten, dass durch hintereinander geschaltete SI-ATRP Seidenfasern mit antibakterieller Aktivität und erhöhter Flammenresistenz erzeugt werden konnten (Abbildung 18). Eine Immobilisierung von ATRP-Initiatoren ist hier durch Hydroxygruppen und Amine in der Seide sehr leicht möglich [74]. Die Polymerisation von DMAEMA musste in diesem Fall als letztes geschehen um einen Kontakt zwischen Bakterien und der antibakteriellen Schicht zu gewährleisten.

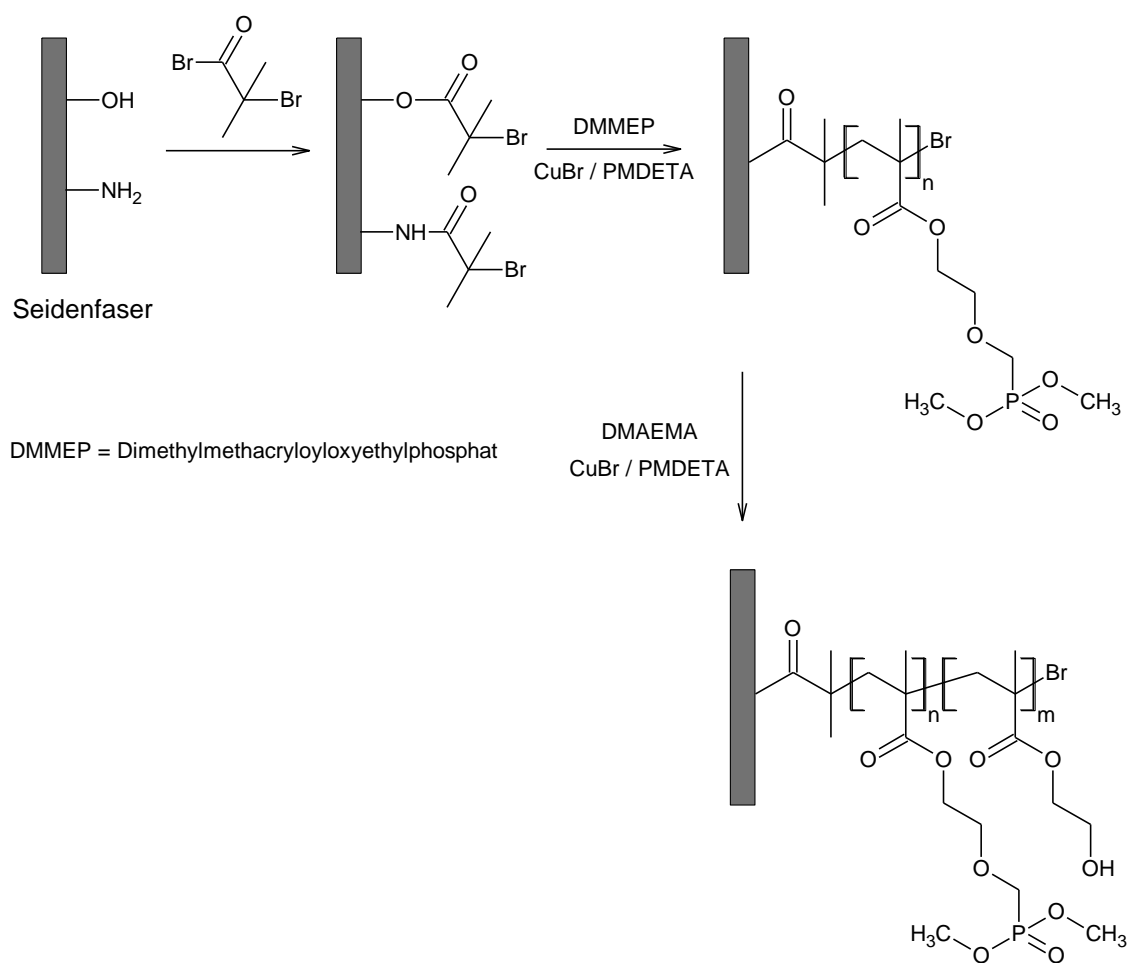


Abbildung 18: Funktionalisierung von Seidenfasern mit einem Diblockcopolymer mit erhöhter Flammenresistenz und antibakterieller Aktivität [74].

3.4 Funktionalisierung von elektroversponnenen Fasern

Es ist bis heute gelungen eine Vielzahl von Polymeren durch das Elektrospleinverfahren zu verarbeiten und somit Fasermaterialien für unterschiedlichste Anwendungen herzustellen.

Die nachträgliche Funktionalisierung dieser Fasern ermöglicht es jedoch deren Anwendungsgebiete grundlegend zu erweitern.

In der Gewebezüchtung und in der Filtration sind beispielsweise Fasern, die ihre Hydrophilie ändern können von großem Interesse. Dazu können elektroversponnene Faservliese nachträglich mit einem Polymer beschichtet werden, das seine Lösungseigenschaften abhängig von der Temperatur ändert. Ein solches Polymer ist P(NIPAm) [75]. Unterhalb von 32-37 °C ist dieses Polymer in Wasser löslich und oberhalb dieser Temperatur unlöslich. Wird dieses Polymer nun auf der Oberfläche von elektroversponnenen Fasern immobilisiert so ändern die Fasern abhängig von der Temperatur ihre Benetzungseigenschaften. Derartige Fasern wurden von Fu et al. durch eine Kombination aus ATRP und Clickchemie erzeugt (Abbildung 19) [76].

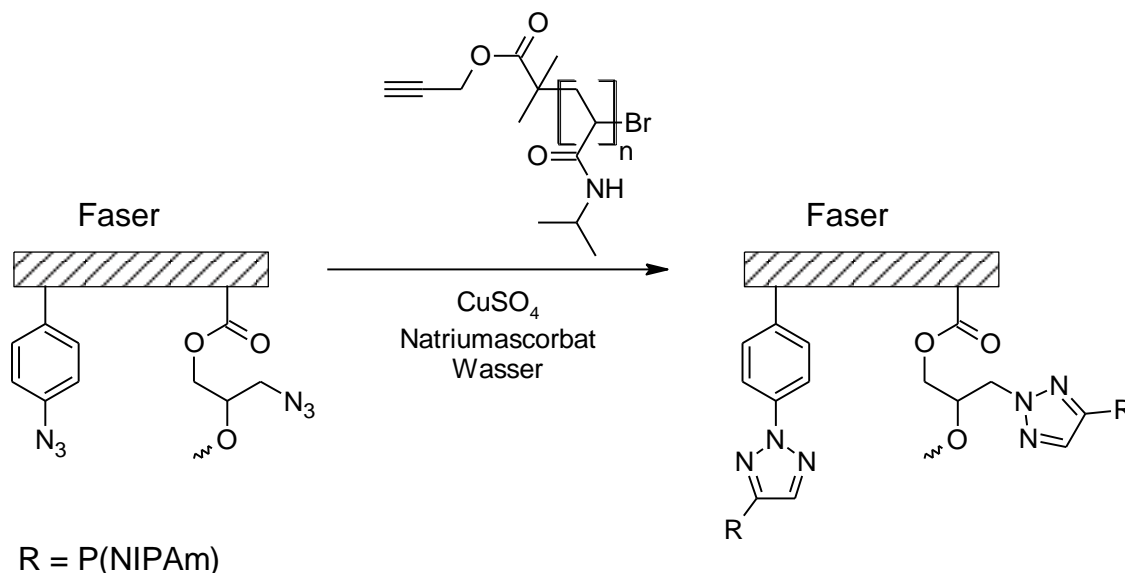


Abbildung 19: Funktionalisierung von elektroversponnenen Fasern via Clickchemie.

Hier wurde 4-Vinylbenzylchlorid mit Glycidylmethacrylat über RAFT copolymerisiert und elektroversponnen. In einem weiteren Syntheseschritt wurden die Fasern vernetzt und gleichzeitig mit Azidgruppen funktionalisiert. Daraufhin wurde dann ein alkynterminiertes

P(NIPAm), welches durch ATRP hergestellt wurde, mit den Aziden an der Oberfläche der Fasern zur Reaktion gebracht. Der Nachteil dieser Methode liegt in den vielen Syntheseschritten.

Desgleichen ist die nachträgliche Funktionalisierung von PET-Fasern möglich [77]. Diese wurden zunächst mit 3-Aminopropyltriethoxysilan amidiert. Durch eine milde Hydrolyse konnten an der Oberfläche der Fasern Hydroxygruppen eingeführt werden ohne den Polyester abzubauen. In einer darauffolgenden Reaktion konnte ein ATRP-Initiator immobilisiert werden, der in einem weiteren Syntheseschritt eine Polymerisation mit NIPAm auslöste (Abbildung 20). Die so modifizierten Fasern zeigten ebenfalls eine von der Temperatur abhängige Benetzbarkeit mit Wasser. Durch eine Variation des aufgepfropften Polymers können auch antibakterielle, elektroverspinnene Fasern ausgehend von PET-Fasern erzeugt werden [78].

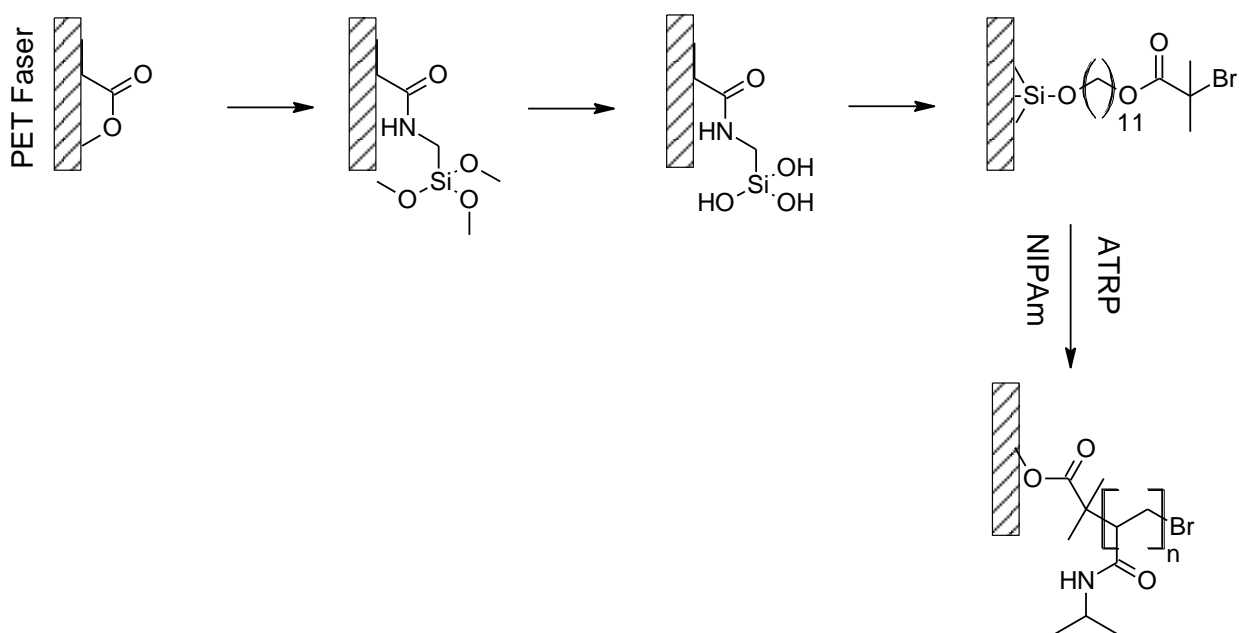


Abbildung 20: Funktionalisierung elektroverspinnener PET Fasern gefolgt von P(NIPAm) Pfropfung durch ATRP.

Yano et al. zeigen in ihrer Arbeit, wie sich ausgehend von einem elektroverspinnenen ATRP Makroinitiatorfasern einerseits sehr hydrophile Fasern und andererseits sehr hydrophobe Fasern herstellen lassen [79]. Dieses konnten sie im Falle der hydrophoben

Fasern durch die Oberflächenpolymerisation von einem fluorierten Methacrylat und im Falle der hydrophilen Fasern durch ein Ionisches Methacrylat erreichen.

Funktionalisierungen der Oberfläche von elektroversponnenen Fasern sind jedoch nicht nur mit Polymeren möglich. Kim et al. zeigen wie sich auch biologisch aktive Moleküle an der Oberfläche immobilisieren lassen [80]. Dazu verspinnen sie einen Blend aus Poly(ϵ -caprolacton) und Poly(D,L-lactid-co-glycolactidsäure)-Poly(ethylenglycol)-NH₂. Um das Lysozym nun an die Fasern zu binden wurden die Amin-Endgruppen mit Ethylenglycol-bis(sulfosuccinimidylsuccinat) umgesetzt. Die so an der Oberfläche erzeugten funktionellen Gruppen ließen sich mit den Amin-Gruppen aus dem Lysozym umsetzen (Abbildung 21). Die Stärke dieser Methode liegt darin, dass sich die Anzahl der auf der Oberfläche immobilisieren Lysozymmoleküle sehr einfach durch die Blendzusammensetzung steuern ließ.

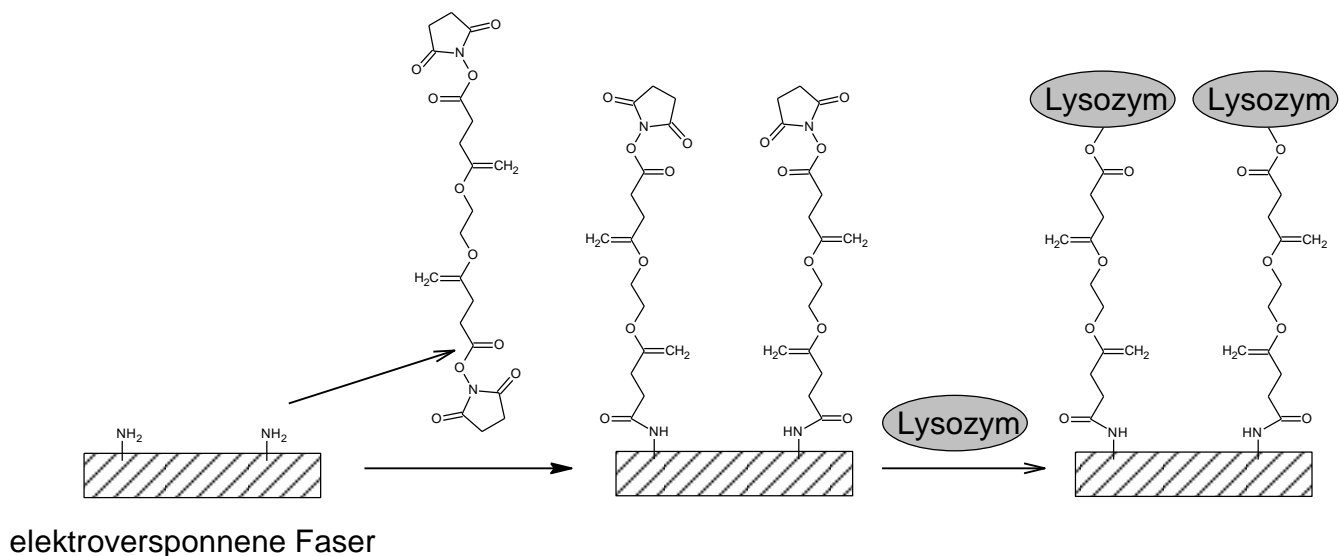


Abbildung 21: Immobilisierung von Lysozym auf elektroversponnenen Fasern.

Funktionalisierungen von elektroversponnenen Fasern können jedoch auch vorgenommen werden um eine verbesserte Chemikalien- bzw. Lösungsmittelbeständigkeit zu erzeugen. Poly(vinylalkohol) ist beispielsweise sehr gut aus wässrigen Systemen verspinnbar, hat jedoch den Nachteil, dass die Fasern sich bei Kontakt mit Wasser sofort auflösen. Um Anwendungen dieser Fasern im wässrigen Medium möglich zu machen, müssen diese Fasern nach dem Elektrospinnen vernetzt werden. Dies kann beispielsweise durch einen der Elektrospinnlösung zugesetzte UV-

Vernetzer [14, 81] oder aldehyd basierten Vernetzer [13] geschehen. Gelatine Biopolymerfasern lassen sich mit Glutaraldehyd vernetzen um die Wasserstabilität zu verbessern [82]. Poly(butadien)fasern hingegen lassen sich ebenfalls UV-vernetzen um eine bessere Stabilität gegenüber Lösungsmitteln wie THF zu erhalten [83].

Eine weitere Art der Funktionalisierung elektroversponnener Fasern ist die Mineralisierung mit anorganischen Substanzen. Liu et al. beschreiben wie elektroversponnene Poly(lactid-co-glycolsäure) (PLGA) Nanofasern mit Hydroxylapatit (HAp) beschichtet werden um eine Sehnen zu Knochen Verhaftung bei chirurgischen Eingriffen zu verbessern [84]. Dazu wurden Heparin und Chitosan nach einer Plasmabehandlung kovalent auf die Oberfläche der Fasern immobilisiert um die Nukleation der knochenähnlichen HAp-Kristalle aus einer simulierten Körperflüssigkeit (SBF) zu beschleunigen. In Abbildung 22 sind REM Aufnahmen von mineralisierten Fasern nach unterschiedlichen Behandlungen zu sehen.

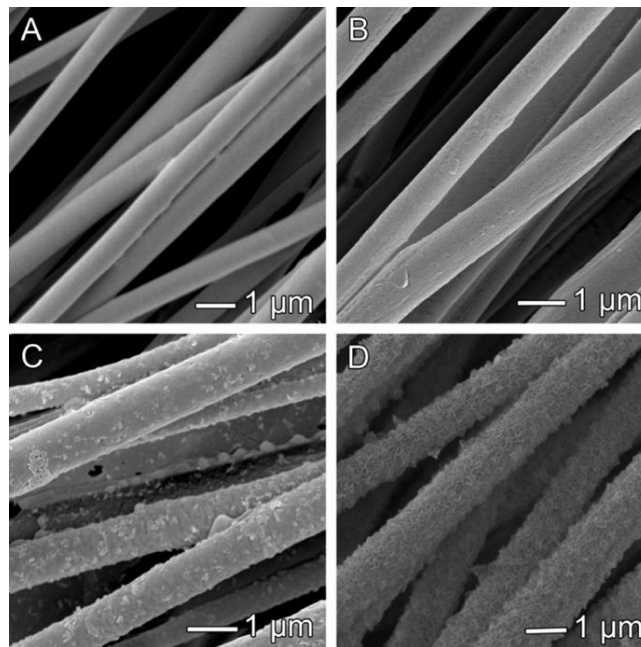


Abbildung 22: REM Aufnahmen von elektroversponnenen PLGA Nanofasern (A) unbehandelt und (B-D) mit verschiedenen Typen von Oberflächenbehandlungen, gefolgt vom Eintauchen der Fasern in SBF (mit einer Konzentration von 42 mM HCO_3^-) für 3h. Nanofasern (B) nach Plasmabehandlung, (C) nach Plasma- und Chitosanbehandlung und (D) nach Plasma-, Chitosan- und Heparin Behandlung [84].

Rodríguez et al. beschreiben die Mineralisierung von Kalziumphosphat auf regenerierten elektroversponnenen Cellulose Fasern für Knochenregenerationszwecke [85]. Dazu wurden zunächst elektroversponnene Fasern aus Celluloseacetat hergestellt. Diese konnten mit NaOH in Ethanol zur Cellulose verseift werden. Um die Mineralisierung zu verbessern wurde auf der Oberfläche der Fasern Carboxymethylcellulose abgeschieden. Die Mineralisierung erfolgte hier aus einer simulierten Körperflüssigkeit mit Kalziumchlorid.

Eine weitere Möglichkeit der Funktionalisierung bietet die von Muschelproteinen inspirierte Selbstpolymerisation von Poly(dopamin) in wässrigen Systemen [86]. Die so erzeugten Poly(dopamin)schichten können auf unterschiedlichsten Substraten (Metalle, Polymere, Halbleiter und Keramiken) abgeschieden werden. Xie et al. demonstrierten die Abscheidung von Poly(dopamin)schichten auf Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) Fasern [87]. Hierdurch war es den Autoren möglich extrazelluläre Matrixproteine auf der Oberfläche der modifizierten Fasern zu immobilisieren um das Wachstum und die Adhäsion von Zellkulturen auf den Fasern zu verbessern.

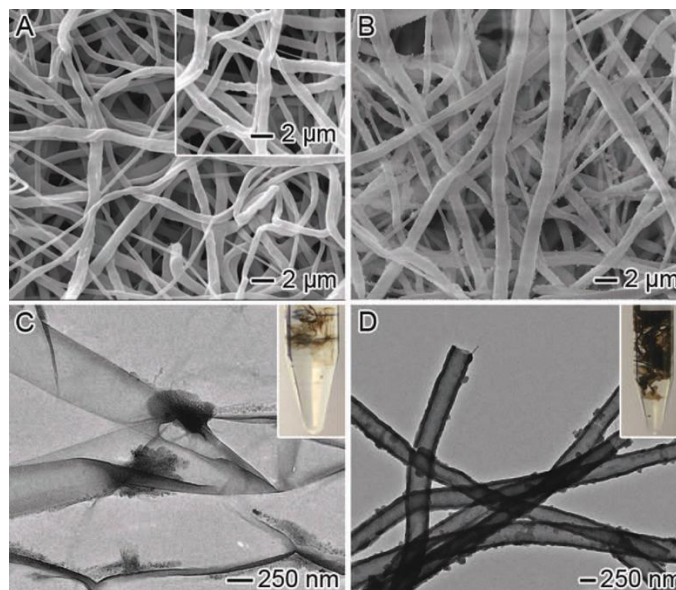


Abbildung 23: REM Aufnahmen von PCL Fasern nach Beschichtung mit Poly(dopamin) mit 0,2 und 2 mg/L Dopamin bei pH 8,5 für 4h und 72h. Ausschnitt (A) unbehandelte PCL Fasern. (C, D) TEM Aufnahmen der Proben (A) und (B) bei denen der PCL Kern mit DCM herausgelöst wurde. Die Ausschnitte in (C) und (D) zeigen Photographien der Proben aus (A) und (B) beim Herauslösen mit DCM [87].

Elektroverspinnene Fasern können auch durch das Layer by Layer Verfahren, bei dem nach und nach Polyelektrolyte auf einer geladenen Oberfläche von Substraten abgeschieden werden, funktionalisiert werden. Durch die starken Coulomb-Wechselwirkungen ist der Zusammenhalt der einzelnen Lagen sehr stark, sodass stabile Beschichtungen erzeugt werden können. Diese vielseitige, kostengünstige und besonders einfache Methode ermöglicht es eine Vielzahl von Materialien mit Multilagen für unterschiedlichste Anwendungen auszustatten [88]. Diesem Konzept bedienten sich Müller et al. um multifunktionale elektroverspinnene Fasern zu erzeugen [89]. Es konnte gezeigt werden, dass Poly(styrol)fasern durch verschiedene Behandlungen mit synthetischen sowie Biopolymeren (DNA) als auch mit Goldnanopartikeln funktionalisiert werden konnten. Dazu mussten die Poly(styrol)fasern zunächst mit negativen Ladungen ausgerüstet werden. Dieses wurde durch eine Sulfonierung der Faseroberfläche in konzentrierter Schwefelsäure erreicht. Die Polyelektrolytmultilagen wurden dann durch alternierendes Eintauchen der sulfonierten Fasern in eine Poly(allyaminhydrochlorid)- (PAH) und in eine Poly(natriumstyrolsulfonat) Lösung erzeugt. Die Autoren berichten, dass durch die multifunktionale Ausrüstung der Fasern Anwendungen in Gebieten wie der Katalyse oder der Materialverstärkung möglich sind.

Die Kombination von Elektrosinnen und der Layer by Layer Technik kann auch dazu genutzt werden um Nanofasermembranen für die optische Biosensorik herzustellen. Wang et al. beschreiben die Abscheidung von hydrolysiertem Poly [2-(3-thienyl)ethanolbutoxycarbonyl-methylurethan] auf Celluloseacetat Nanofasern [90]. Die hohe Fluoreszenz der Fasermembran kann schon durch sehr geringe Konzentrationen an Methylviologen und Cytochrom C reduziert werden. Die Autoren sehen die extrem große Oberfläche der elektroverspinnenen Fasern als Grund für effiziente Wechselwirkung zwischen dem fluoreszierenden konjugierten Polymer und den untersuchten Analyten.

Die Layer by Layer Technik auf elektroverspinnenen Faser eignet sich ebenfalls für eine kontrollierte Freisetzung von Medikamenten [91]. Chunder et al. beschreiben beispielsweise wie sie Poly(acrylsäure) (PAA) und PAH miteinander verspinnen und thermisch vernetzt haben um später durch die Layer by Layer Technik P(NIPAm) und PAA auf den Polyelektrolytfasern abzuscheiden [92]. In Versuchen mit Methylblau als Modellsystem konnten sie dieses temperaturabhängig freisetzen.

Des Weiteren können elektroversponnene Fasern auch durch physikalische Methoden wie Plasma- [93-96], Strahlungsbehandlungen [97-101] oder Chemical Vapor Deposition (CVD) [102-104] funktionalisiert werden.

Martins et al. konnten demonstrieren das elektroversponnene Poly(caprolacton) Fasern nach einer radiofrequenz Plasmabehandlung in einer Ar bzw. O₂ Atmosphäre eine verbesserte Adhäsion für Fibroblast-, Chondrozyt- und Osteoblastzellen zeigten [93]. XPS-Studien wiesen darauf hin, dass sich nach der Plasmabehandlung mehr Hydroxy- und Carbonylgruppen an der Oberfläche der Fasern befinden. Die Autoren vermuteten, dass die dadurch erhöhte Hydrophilie der plasmabehandelten Fasern zu der verbesserten Zelladhäsion führte.

Durch eine Elektronenstrahlbehandlung war es Robinette et al. möglich Poly(acrylamid)schichten mit definierten Dicken auf elektroversponnene Poly(sulfon)faser zu pflanzen [101]. Die Schichtdicke konnte dabei durch die Strahlungsdosis variiert werden. Durch diese Behandlung wurde die Hydrophilie der Fasern signifikant verändert (Abbildung 24).

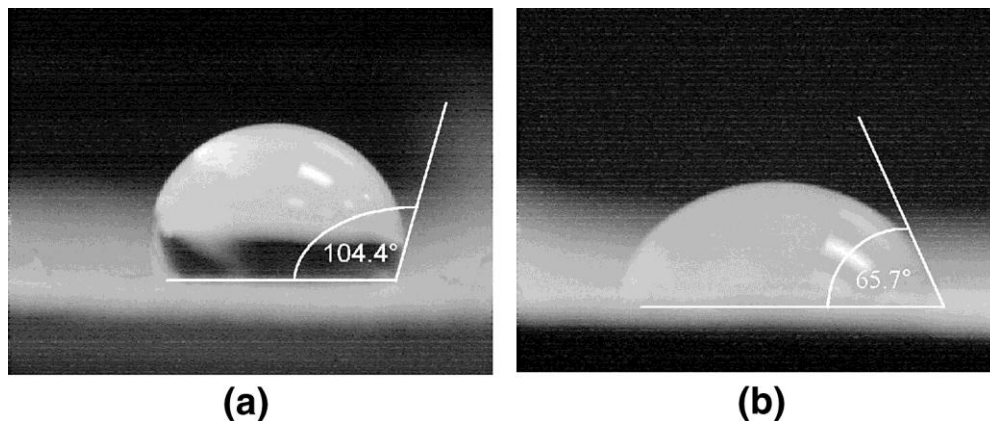


Abbildung 24: Der Kontaktwinkel zu Wasser wird von 104°, für eine (a) unbehandelte elektroversponnene Poly(sulfon) Fasermatte, auf 66°, für eine (b) Fasermatte, die eine Elektronenstrahlbehandlung von 160 kGy und einer Reaktion in 20 wt.% Acrylamid und 0,05 wt.% Inhibitor in wässriger Lösung ausgesetzt war, reduziert [101].

3.5 Anionenaustauschchromatografie

Da sich der letzte Abschnitt dieser Arbeit mit der Synthese von Partikeln für die Ionenaustauschchromatografie beschäftigt, werden hier einige Grundlagen diskutiert.

Bei der Ionenaustauschchromatografie handelt es sich um eine Methode der HPLC (high performance liquid chromatografie), sie ermöglicht die Detektion von Ionen in einem flüssigen Medium. Dabei können sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen getroffen werden. Das Trennungsprinzip beruht auf einem Austauschgleichgewicht zwischen einem in einer mobilen Phase gelösten Analyten mit den ionischen funktionellen Gruppen in einer stationären Phase (Abbildung 25).

Dabei kommt es zu elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen der stationären Phase und den Analyten. Dieses Austauschgleichgewicht sorgt dafür, dass beim Durchfluss der mobilen Phase durch die stationäre Phase unterschiedliche Retentionszeiten der einzelnen Analyten zustande kommen. Die Stärke der Wechselwirkung ist dabei abhängig von dem jeweiligen Analyten. Wichtig ist hierbei, dass der Austausch mit der stationären Phase reversibel ist.

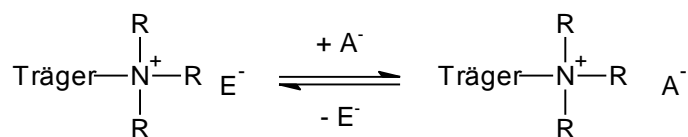


Abbildung 25: Schematische Darstellung des Ionenaustausches von Anionen auf einem kationischen Trägermaterial (E⁻: Elution, A⁻: Analytion).

Wie

Abbildung 25 darstellt, sind zu Beginn die geladenen funktionellen Gruppen der stationären Phase mit Eluentenionen besetzt. Nach der Probenaufgabe konkurrieren Analytenionen mit den Eluentenionen um die Besetzung der funktionellen Gruppen. Das Gleichgewicht wird maßgeblich durch die unterschiedliche Affinität der Analyten sich an die stationäre Phase zu binden bestimmt.

Die stationäre Phase kann hierbei aus oberflächensulfoniertem Poly(styrol)/Divinylbenzol-Partikeln (PS/DVB), die mit kleineren positiv geladenen

Partikeln besetzt sind bestehen. DS/DVB Trägermaterialien bieten im Gegensatz zu z.B. Kieselgel den Vorteil, dass der pH-Bereich, in dem diese Materialien eingesetzt werden können, wesentlich größer ist (pH 0-14) [105]. Die Größe der PS/DVB-Partikel beträgt in der Regel 5-13 μm [106]. Die Belegung der Oberfläche findet meist durch elektrostatische Wechselwirkungen statt. Die Austauschwirkung wird dann bei dieser Methode durch die an der Oberfläche immobilisierten kleinen Polymerpartikel erzeugt. Diese sind bei der Anionenchromatografie häufig an der Oberfläche mit quartären Ammoniumgruppen ausgerüstet. Diese Art der Austauschmaterialien nennt man pelliculare Anionenaustauschmaterialien. Der Aufbau der von Small entwickelten Anionenaustauscher ist in Abbildung 26 dargestellt [107].

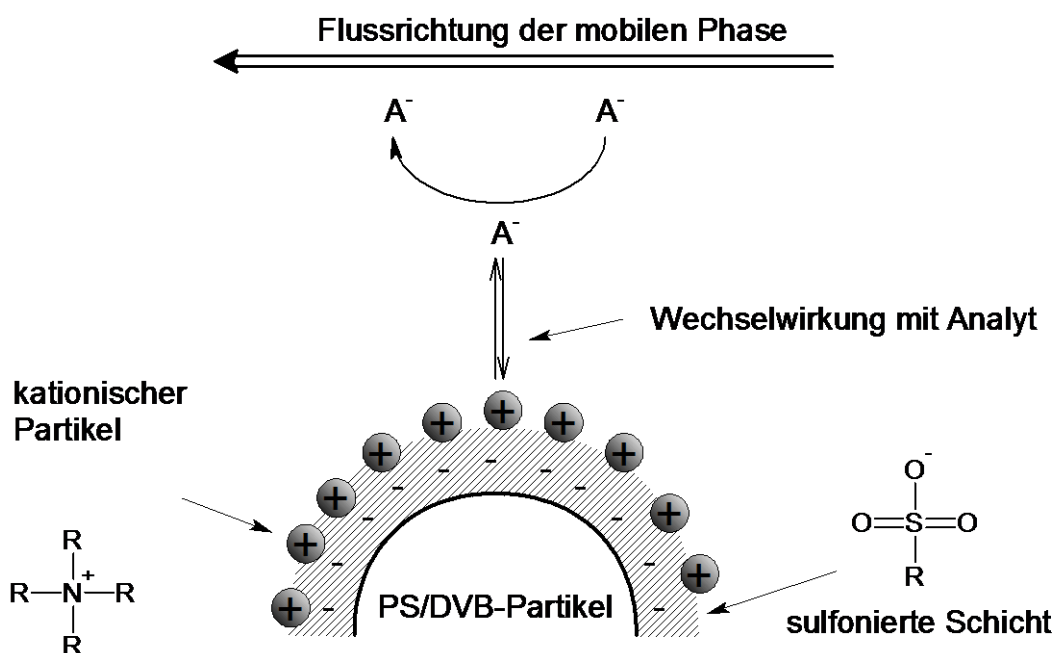


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Ionenaustauschs mit Pellicularen Anionenaustauschmaterialien.

Die Vorteile der Latex beladenen Materialien liegen in der mechanischen Stabilität bei moderatem Rückdruck und der hohen chromatographischen Effizienz [105]. Des Weiteren können durch eine Variation der am Latex-Teilchen befindlichen funktionellen Gruppen unterschiedliche Selektivitäten erzeugt werden.

Anwendungsmöglichkeiten findet diese Methode z.B. in der Spurenanalytik im Umweltschutz, in der Lebensmittelchemie [108] als auch in der Auftrennung und Detektion von biologischen Molekülen wie Proteinen [109] oder RNA [110-112].

Die Synthese der Ionenaustauschermaterialien kann auf unterschiedliche Weise realisiert werden. Dabei können reaktive Gruppen direkt bei der Polymerisation des Latex eingebaut oder nachträglich durch Funktionalisierungen auf den Latex aufgebracht werden. Die reaktiven Gruppen werden dann durch z.B. Quarternisierungsreaktionen zu den benötigten ionischen Gruppen umgesetzt. Ning et al. beschreiben die Synthese monodisperser Anionenaustauscher für die Ionenchromatografie durch eine Emulsionscopolymerisation von 95% Vinylbenzylchlorid mit 5% DVB [113]. Durch eine Reaktion mit Dimethylethanolamin konnten die Latexpartikel quarternisiert werden. Die Autoren konnten zeigen, dass sich diese Latexpartikel auf anionisch geladenen (PS/DVB) Mikropartikeln abscheiden. Die daraus angefertigten Säulenmaterialien konnten in chromatographischen Tests die sieben Anionen (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) erfolgreich auftrennen (Abbildung 27).

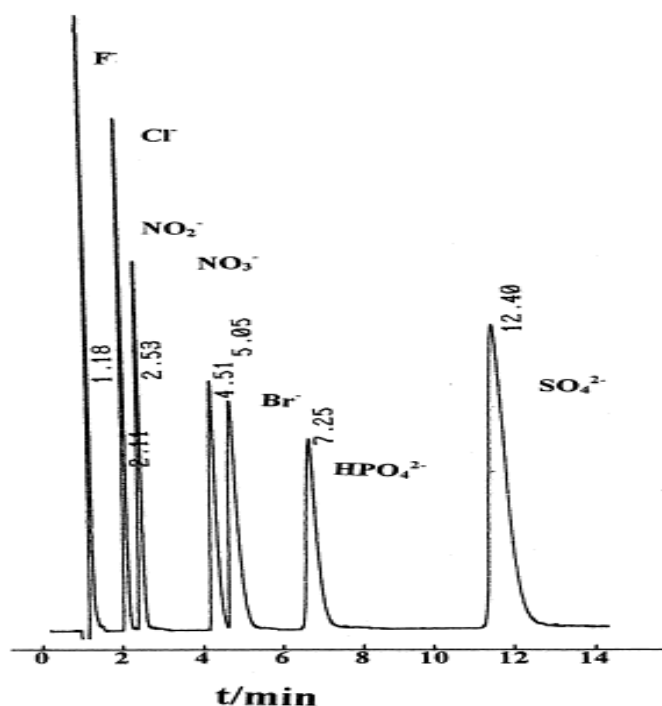


Abbildung 27: Anionenauftrennung mit einem pellikularen Anionenaustauschermaterial [113].

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Herstellung eines elektroverspinnbaren Polymermakroinitiators

Konzept und Hypothese

Dieser Abschnitt der Arbeit soll sich mit der Synthese eines elektroverspinnbaren Polymermakroinitiators beschäftigen. Das Ziel ist die Herstellung von elektroversponnenen Fasern, die in nur einem weiteren Schritt durch radikalische Atom Transfer Polymerisation (ATRP) mit „funktionalen“ Polymeren ausgestattet werden können. Makroinitiatoren, die durch Oberflächenreaktionen funktionalisiert werden, sind in der Literatur weitreichend bekannt.

Estillore et al. beschreiben die Synthese eines amphiphilen Poly(styrol-co-hydroxyethylmethacrylat-2-bromisobutyrylbromid) Makroinitiators, der durch die Langmuir-Schaefer-Monolayertechnik auf Siliziumwafern abgeschieden wird. In einem Folgeschritt konnte P(NIPAm) auf die Oberfläche des Monolayerfilms polymerisiert werden. Die Autoren zeigten durch Kontaktwinkelmessungen, dass sie durch die Pfropfung von P(NIPAm) eine thermoresponsive Oberfläche generieren konnten [114].

Des Weiteren ist es auch möglich Polyelektrolyt Makroinitiatoren herzustellen und diese auf Oberflächen mit gegensätzlicher Ladung abzuscheiden. Die ersten Arbeiten dazu wurden von Armes et al. 2003 und 2004 vorgestellt [115, 116]. Ziel dieser Arbeiten war es wässrige Silica Sole durch SI-ATRP zu funktionalisieren. Eine Polymerisation auf planaren Substraten ist mit dieser Methode ebenfalls realisierbar. Klein et al. beschichteten eine Mica Oberfläche mit einem kationischen Polyelectrolyt ATRP-Makroinitiator um 2-(Methacryloyloxy)ethylphosphorylchlorid von der Oberfläche zu polymerisieren [117]. Die Autoren legten dar, dass sich die Schmierungseigenschaften der so funktionalisierten Oberfläche verändern lassen.

Makroinitiatoren welche sich durch SI-ATRP funktionalisieren lassen, können auch durch CVD hergestellt werden. Jiang et al. beschreiben reaktive durch CVD erzeugte Poly((p-xylen-4-methyl-2-bromisobutyrat)-co-(p-xylen)) Filme [118]. Diese wurden in

einem Folgeschritt mittels SI-ATRP mit P(OEGMA) funktionalisiert, um die Fouling Eigenschaften der hergestellten Filme zu verbessern.

Grundsätzlich wäre es auch möglich Polymernanofasern nach dem Elektrosponnen in heterogenen Reaktionen mit ATRP-Initiatoren auszurüsten. Da das Abtrennen von Nebenprodukten und die analytische Kontrolle von Reaktionen in heterogenen Systemen oftmals schwierig ist, wurde hier der Makroinitiator zunächst im homogenen System synthetisiert und später zu Fasern elektrogewoben. Der Makroinitiator sollte möglichst leicht zugänglich sein und daher weitestgehend auf kommerziell erhältlichen Monomeren aufbauen. Deshalb wurde hier ein auf Methacrylaten basiertes System gewählt. Dazu sollten zwei Monomere durch freie radikalische Polymerisation copolymerisiert werden. Zum einen Methylmethacrylat (MMA) als Gerüst und zum anderen ein zum Initiator funktionalisierbares Monomer, welches hier Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) war (Abbildung 28).

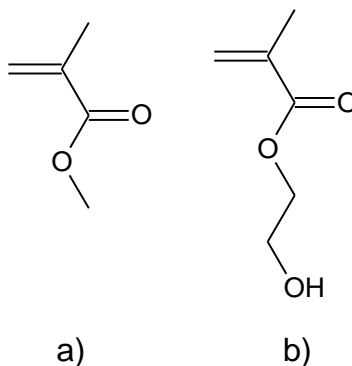


Abbildung 28: Struktur von (a) Methylmethacrylat und (b) Hydroxyethylmethacrylat.

Reines P(MMA), P(MMA) Blends und P(MMA) Copolymere sind in der Literatur bereits vielfach im Elektrosponnverfahren eingesetzt worden [119-122]. HEMA wurde gewählt da es in der Seitengruppe eine Hydroxyfunktionalität besitzt und durch eine Veresterung in einen ATRP-Initiator überführt werden kann. Dies sollte in einer polymeranalogen Reaktion nach der Copolymerisation von MMA und HEMA geschehen. Kommerzielles HEMA neigt allerdings dazu während der freien radikalischen Polymerisation zu gelieren. Daher wurde es zunächst in ein trimethylsilyl geschütztes Derivat überführt. Da die Hydroxygruppe durch eine einfache Hydrolyse wieder regenerierbar ist, wird dieses Monomer in der Literatur vielfach zur Herstellung von HEMA Homo- und Copolymeren

eingesetzt [123-125]. Das zugrundeliegende Reaktionsschema ist in Abbildung 29 dargestellt.

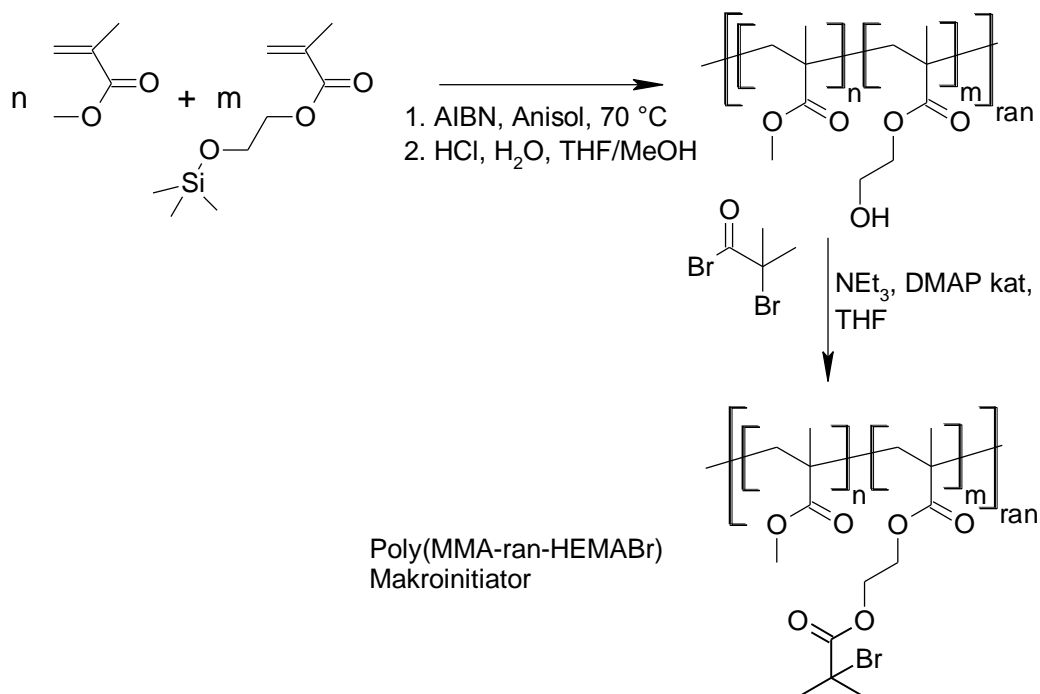


Abbildung 29: Reaktionsschema zur Darstellung eines elektroverspinnbaren Makroinitiators.

Die Funktionalisierung der elektroversponnenen Fasern wird bei der SI-ATRP von Initiatorgruppen, welche sich auch an der Oberfläche der Fasern befinden, ausgelöst. Yano et al. beschreiben ein ähnliches System zur Darstellung elektroverspinnbarer Makroinitiatoren [79]. Hier wird der Initiator vor der Polymersynthese an das HEMA Monomer angebunden und mit MMA copolymerisiert. Die Reaktion wird dort allerdings bei 30% Umsatz abgebrochen. Die Copolymerisation wurde via ¹H-NMR spektroskopisch bestätigt. Der Gesamtanteil an Initiatorgruppen beträgt dort jedoch nur ca. 6 mol% im gesamten Polymer.

Um später hohe Pfropfungsdichten zu erzeugen, wurde in dieser Arbeit versucht einen höheren Initiatoranteil einzubauen. Dieses ist aufgrund der ähnlichen Reaktivität zwischen TMS-HEMA und MMA gut realisierbar.

4.1.1 Synthese von TMS-geschütztem HEMA

Um den benötigten Makroinitiator herzustellen wurde zunächst das besser polymerisierbare TMS-HEMA (2-(Trimethylsilyl)oxy)ethylmethacrylat) dargestellt. Dies ist notwendig, da kommerzielles HEMA häufig mit Ethylenglycoldimethacrylat (Abbildung 30) verunreinigt ist, aufgrund dessen es bei der Polymerisation zu Vernetzungsreaktionen kommt [126].

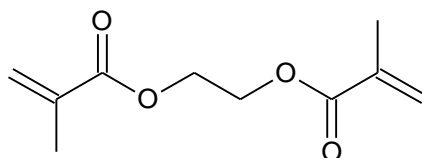


Abbildung 30: Struktur von Ethylenglycoldimethacrylat.

Das trimethylsilyl-geschützte HEMA-Derivat wurde, wie in Abbildung 31 dargestellt in Substanz mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) und katalytischen Mengen Trimethylsilylchlorid hergestellt. Um eine vorzeitige Polymerisation während der Aufarbeitung zu unterdrücken wurde Hydrochinon als Inhibitor zugegeben.

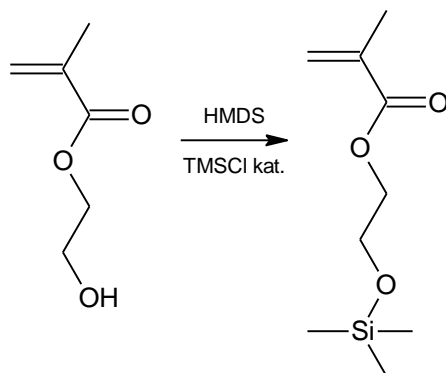


Abbildung 31: Darstellung von TMS-HEMA.

Die Reaktionskontrolle wurde via ^1H -NMR durchgeführt. Die in Abbildung 32 dargestellten Integralverhältnisse bestätigen die vollständige Umsetzung. Sehr eindeutig sind die neun Protonen (e) der TMS-Gruppe bei ca. 0 ppm. Das Spektrum zeigt keine Protonen der Hydroxygruppe aus dem HEMA, was darauf hindeutet, dass die Umsetzung vollständig war.

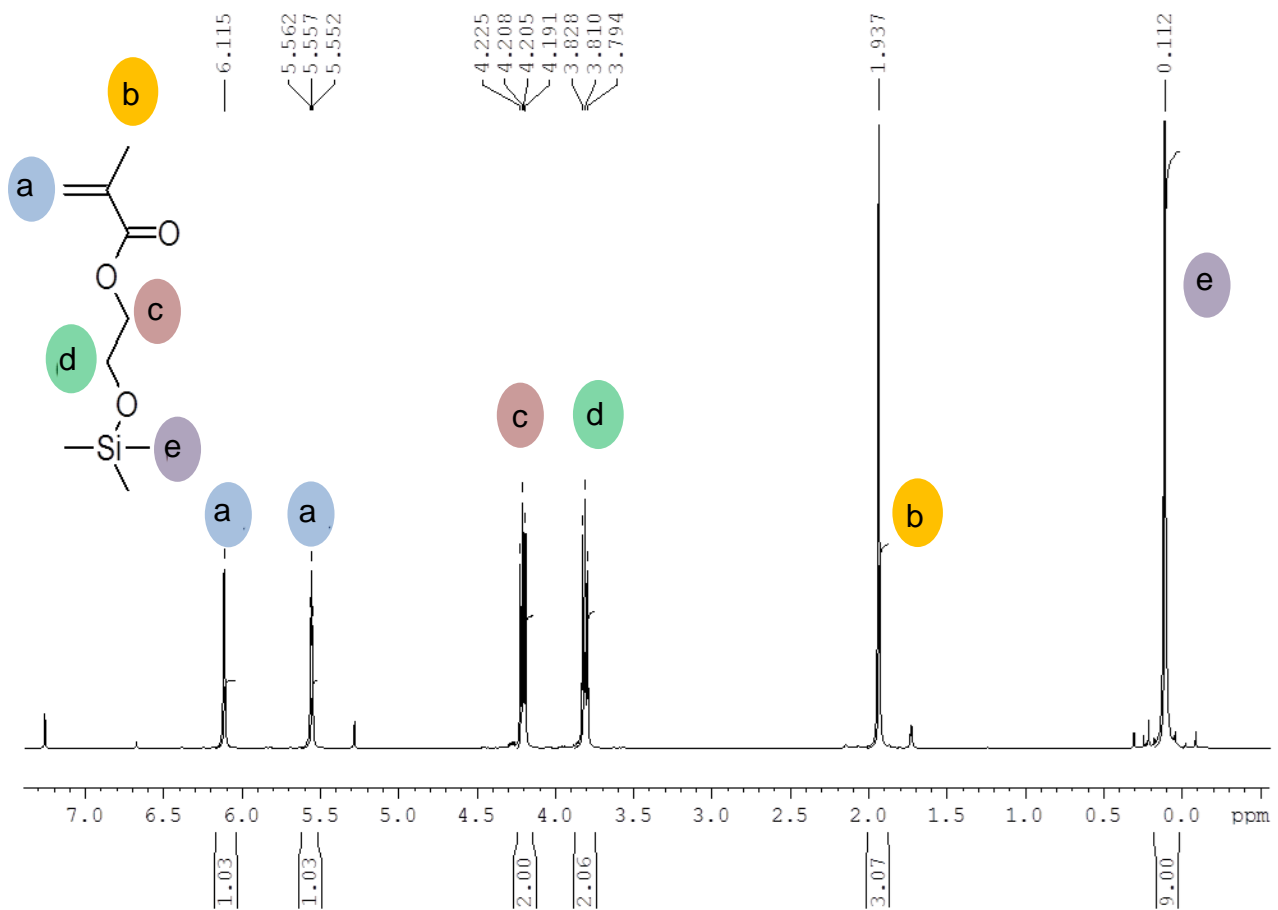


Abbildung 32: ^1H -NMR Spektrum von TMS-HEMA in CDCl_3 .

4.1.2 Copolymerisation von TMS-HEMA und MMA

Im Folgenden wurde TMS-HEMA mit MMA radikalisch copolymerisiert. Die Copolymerisation von TMS-HEMA und MMA wurde in Anisol über Nacht durchgeführt. Hierbei wurde als Initiator 2,2'-Azobis(2-methypropionitril) (AIBN) eingesetzt (Abbildung 33).

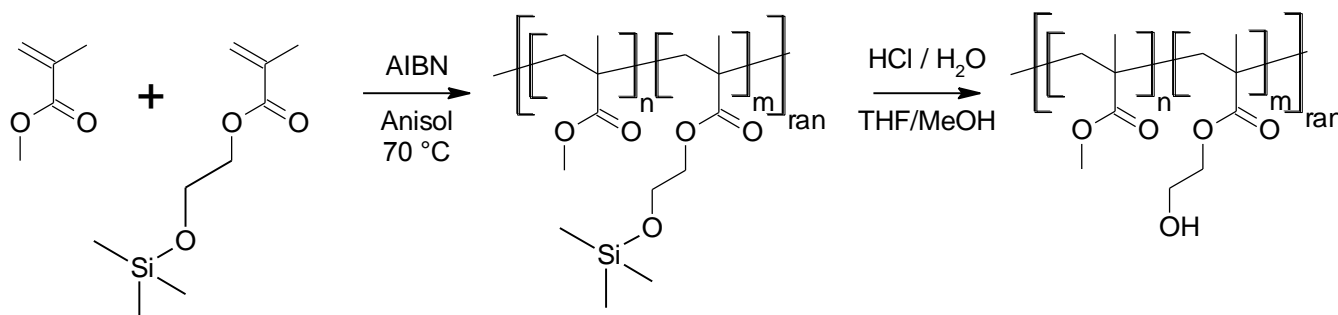


Abbildung 33: Darstellung von P(MMA-ran-HEMA) Copolymer.

Nach der Reaktion wurde das Polymer im Vakuum vom Anisol befreit und anschließend in THF aufgenommen. Danach wurde es in einer sauren wässrigen methanolischen Lösung ausgefällt. Hierbei wurde die TMS-Gruppe wieder in eine Hydroxygruppe überführt. Die Struktur wurde durch ¹H-NMR Spektroskopie bestätigt (Abbildung 34). Eindeutig sind die drei Methylprotonen der MMA Segmente als Peak bei 3,6 ppm und die vier Protonen der Seitengruppe der HEMA Segmenten bei 3,8 und 4,0 ppm zu sehen. Die TMS-Gruppe wurde quantitativ entfernt was an dem Fehlen eines Signals bei 0 ppm ersichtlich ist. Aus den Integralverhältnissen wurde das MMA/HEMA-Verhältnis bestimmt. Dieses war identisch mit dem eingesetzten Monomerverhältnis von 75/25. Das durch GPC bestimmte Molekulargewicht des hergestellten Polymers betrug 164000 Da (M_p) relativ zu P(MMA). Die Polydispersität ist mit 2,1 typisch für ein durch freie radikalische Polymerisation erzeugtes Polymer. Das in Abbildung 35 dargestellte Elugramm zeigt, dass die Verteilung breit aber monomodal ist.

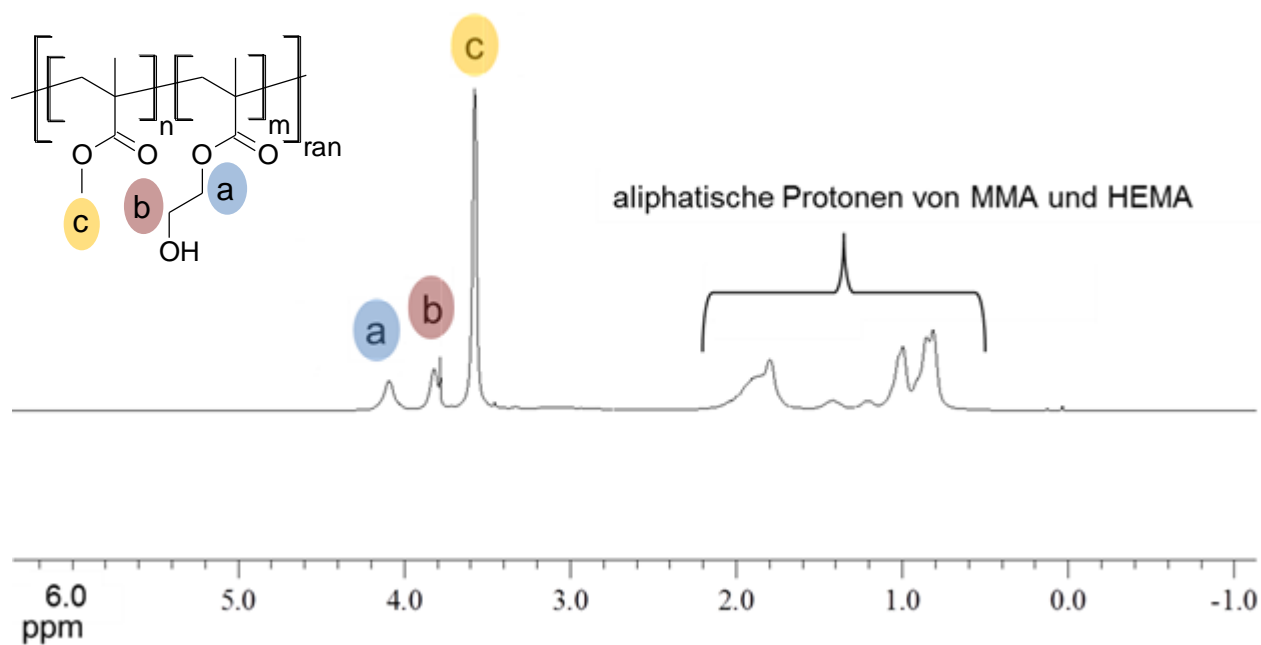


Abbildung 34: ^1H -NMR Spektrum von P(MMA-ran-HEMA) in CDCl_3 .

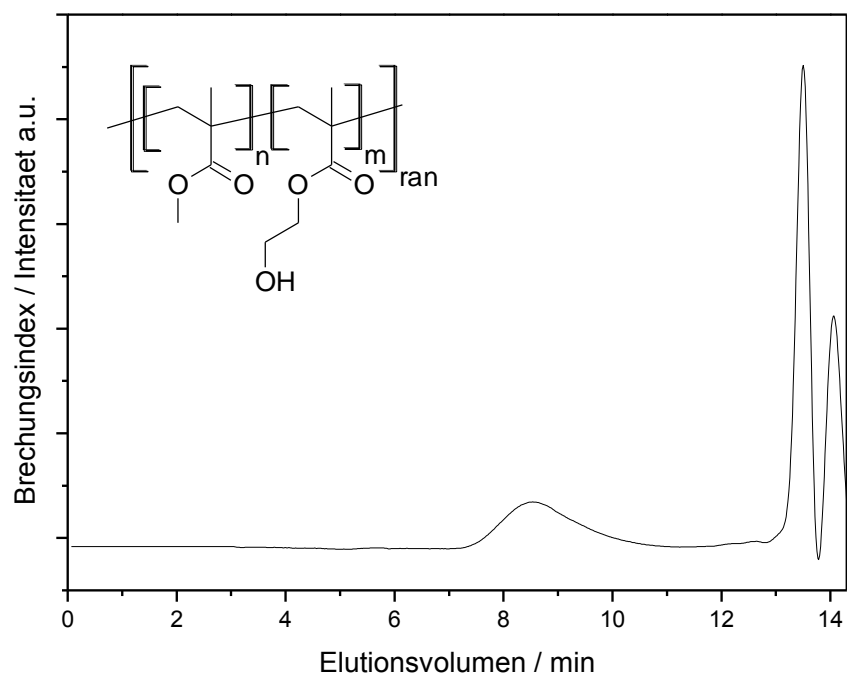


Abbildung 35: GPC Elugramm von P(MMA-ran-HEMA) in THF.

4.1.3 Herstellung eines elektroverspinnbaren ATRP-Makroinitiators

Das Polymer aus dem vorherigen Abschnitt wurde für die Synthese eines ATRP-Makroinitiators (P(MMA-*ran*-BIBM)) eingesetzt (Abbildung 36).

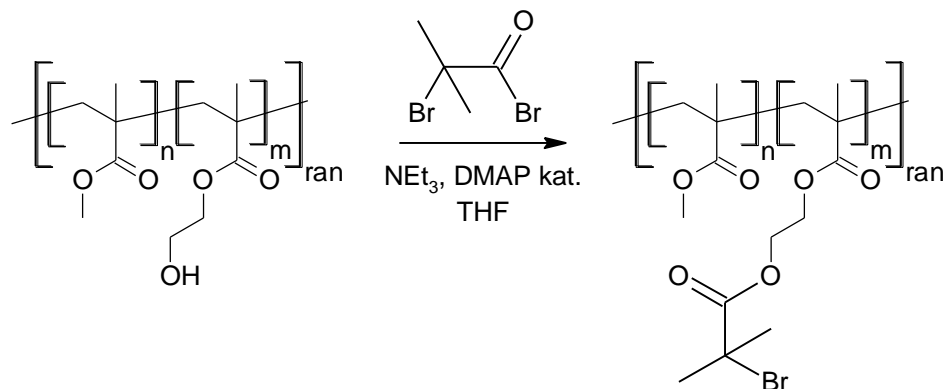


Abbildung 36: Synthese von P(MMA-*ran*-BIBM) Copolymer.

Das Polymer wurde in THF gelöst und mit 2-Brom-2-methylpropionylbromid in Gegenwart von Triethylamin und katalytischen Mengen DMAP verestert. Die bei der Reaktion gebildeten Salze konnten durch Filtration und Zentrifugation abgetrennt werden.

Die Umsetzung wurde durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestätigt. Wie in Abbildung 37 zu sehen ist, erscheint bei 1,95 ppm ein neues Signal, das den Methylgruppen aus der Brommethylpropionylgruppe des Initiators zugeordnet werden kann. Ebenfalls wurden die $-\text{CH}_2\text{OH}$ Methylenprotonen aus den HEMA Einheiten nach der Reaktion hochfeldverschoben (von 3,8 auf 4,4 ppm). Bei 3,9 ppm befindet sich ein kleines Signal von unreaktierten HEMA Einheiten. Durch Integration wurde ein Verhältnis MMA zu unreaktiertem HEMA zu 2-(2-bromoisobutyryloxy)ethylmethacrylat (BIBM) Gruppen von 73 : 3 : 24 berechnet. Hierbei ergibt sich allerdings ein geringer Fehler, das Signal bei 3,9 ppm eigentlich zu klein für eine genaue Integration ist und zusätzlich mit den Signalen in der Region von 4,1-4,2 ppm überlappt.

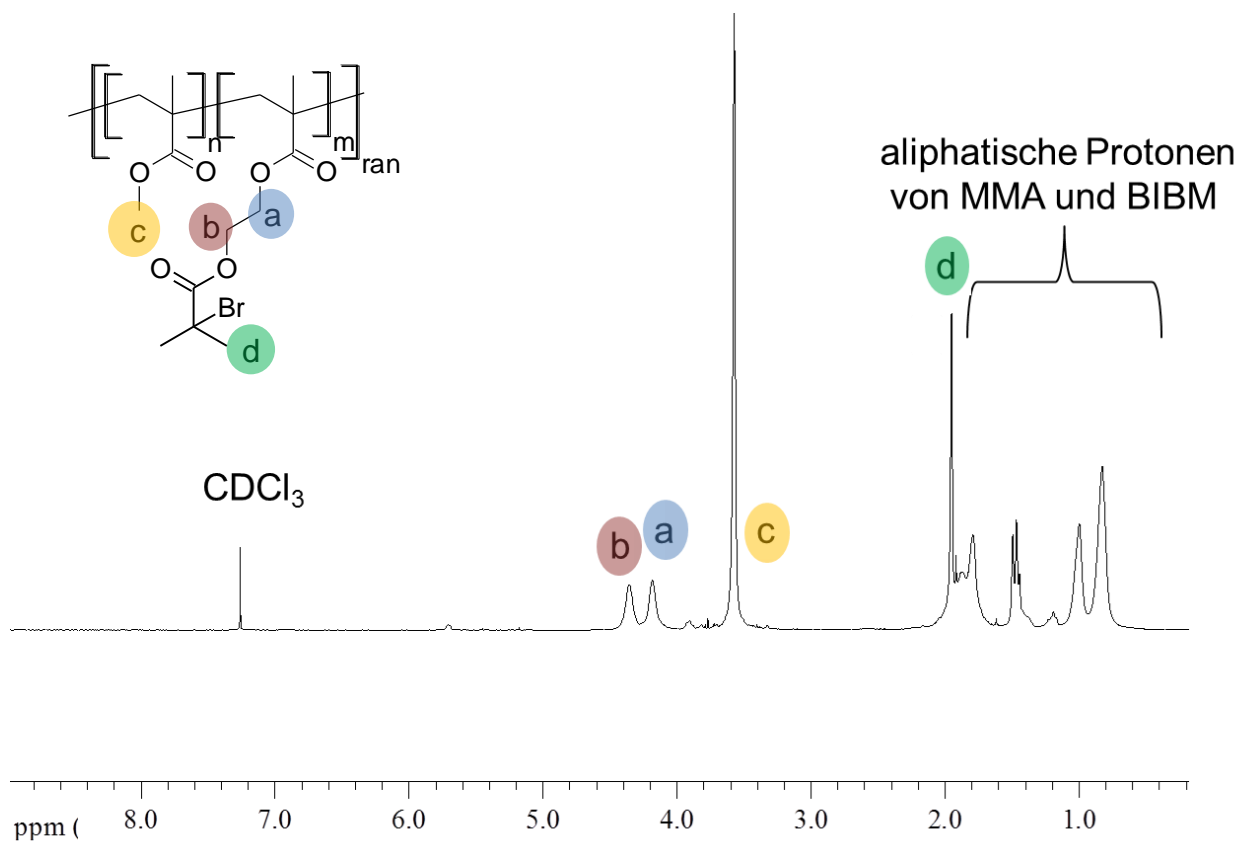


Abbildung 37: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von $P(\text{MMA-ran-BIBM})$ in CDCl_3 .

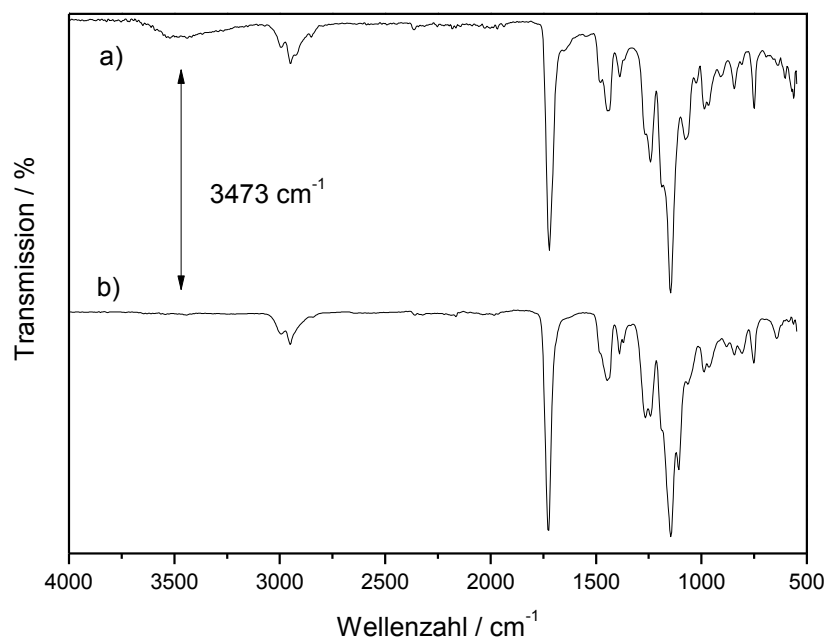


Abbildung 38: ATR-IR Spektren von **a) $P(\text{MMA-ran-HEMA})$** und **b) $P(\text{MMA-ran-BIBM})$** .

Das ATR-IR Spektrum in Abbildung 38 bestätigt ebenfalls eine quantitative Umsetzung, da die Bande bei 3473 cm^{-1} für O-H Streckschwingung nach der Veresterung nicht mehr vorhanden ist. Des Weiteren verschwindet auch die –OH-Deformationsschwingung bei 1072 cm^{-1} .

Die Überlagerung der Molekulargewichtsverteilungen von P(MMA-*ran*-HEMA) und P(MMA-*ran*-BIBM) in Abbildung 39 zeigt, dass das Molekulargewicht nach der Veresterung vergrößert ist. Dieses ist mit dem vergrößerten hydrodynamischen Radius der Polymerketten aufgrund der sperrigeren Seitengruppe im BIBM zu erklären. Des Weiteren scheint es zu Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial zu kommen, weshalb die Molekulargewichtsverteilung stark verbreitert ist. Es wurde ein Molekulargewicht von 226000 Da (M_p) relativ zu P(MMA) und eine Polydispersität von 3,4 gemessen.

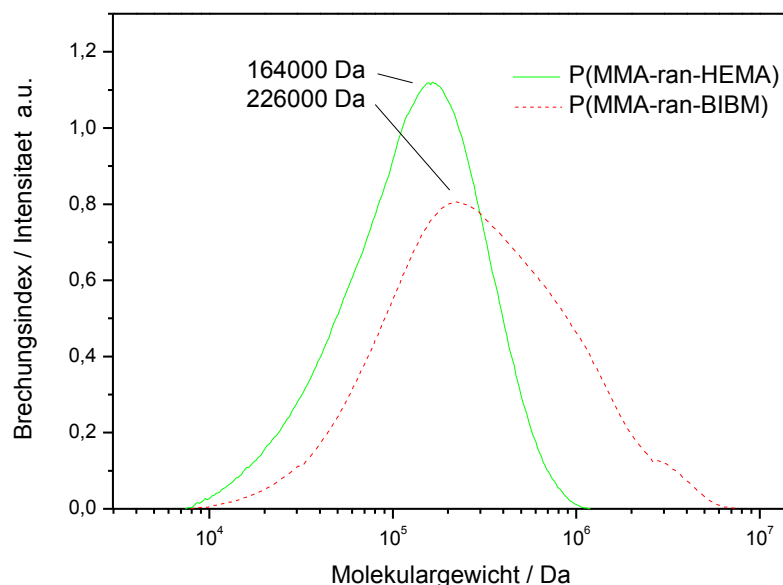


Abbildung 39: Molekulargewichtsverteilungs-Überlagerung von P(MMA-*ran*-HEMA) und P(MMA-*ran*-BIBM).

4.1.4 Herstellung von Makroinitiatorfilmen

Aus dem im vorangegangenen Kapitel synthetisierten Makroinitiator wurde eine 10% m/m Lösung in THF hergestellt. Diese wurden mit einem Rakel auf einer Teflonplatte zu einem Film gezogen. Nachdem das Lösungsmittel verdampft war wurden die hergestellten Filme abgelöst und im UV-Vis Spektrometer auf ihre Transparenz untersucht. Die Filme, welche eine Dicke von 46 μm hatten, zeigen im Bereich von 850 bis 500 nm eine Transmission von 80-85% (Abbildung 40).

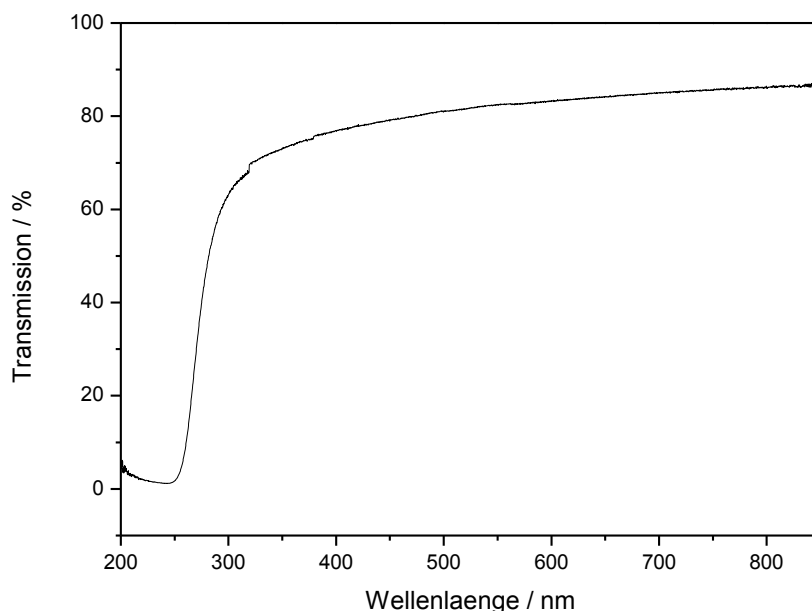


Abbildung 40: UV-Vis Spektrum von P(MMA-*ran*-BIBM).

Um die Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Filme zu bestimmen wurden Kontaktwinkelmessungen der Filme vorgenommen. Der Kontaktwinkel der P(MMA-*ran*-BIBM) Filme zu entionisiertem Wasser beträgt bei Raumtemperatur $80 \pm 2^\circ$ (Abbildung 41). Im Vergleich zu Filmen, die aus der Vorstufe des Makroinitiators hergestellt wurden, ist der Kontaktwinkel etwas größer ($69 \pm 3^\circ$), da die hydrophilen -OH Gruppen mittels Veresterung in hydrophobere BIBM Gruppen überführt wurden.

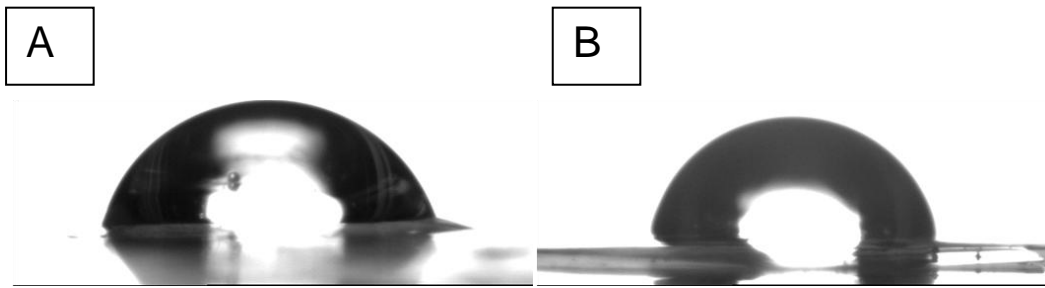


Abbildung 41: Kontaktwinkel von A) P(MMA-ran-HEMA) ($69\pm 3^\circ$) und B) P(MMA-ran-BIBM) ($80\pm 2^\circ$).

4.1.5 Herstellung von Makroinitiatorfasern

Der hergestellte P(MMA-ran-BIBM) Makroinitiator wurde in DMF (5 und 10% m/m) gelöst und dann im Elektrospleinverfahren zu Fasern verarbeitet (Abbildung 42). Die Fasern wurden in einer Spritzenanlage hergestellt. Bei kleineren Proben wurde als Gegenelektrode eine Metallplatte verwendet, bei größeren Proben eine rotierende Trommelelektrode.

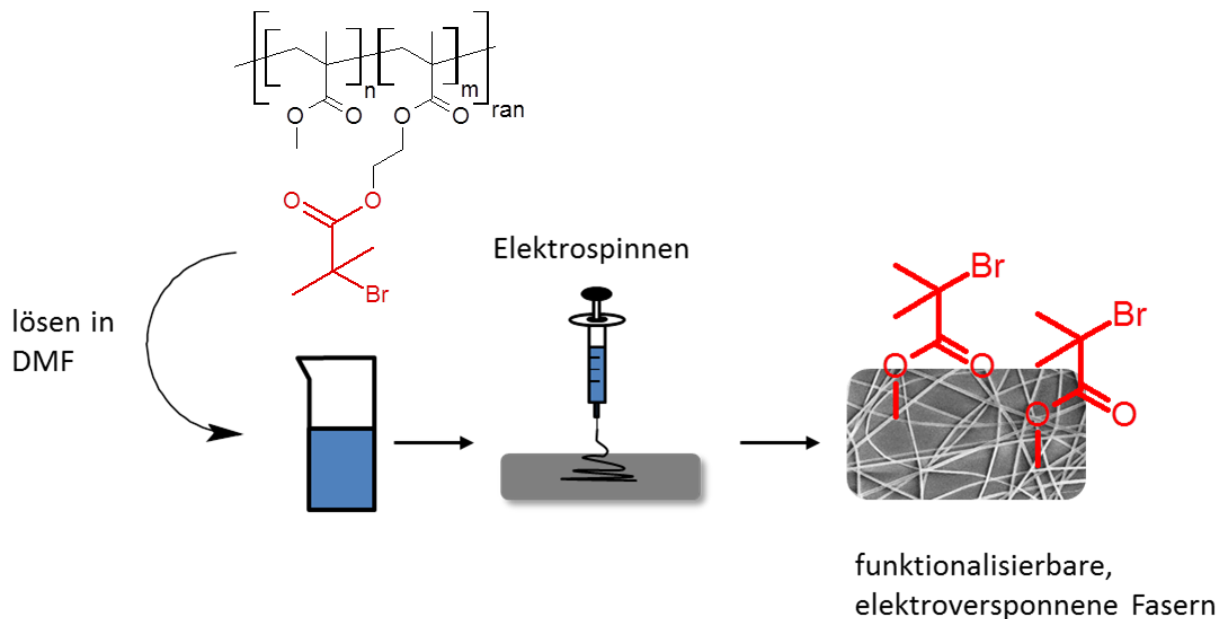


Abbildung 42: Schematische Darstellung zur Herstellung von P(MMA-ran-BIBM) Fasern.

Die Lösungen wurden bei Spannungen von +16 kV/-0kV und einem Elektrodenabstand von 12 cm versponnen. Abgeschieden wurden die Fasern auf Filterpapieren und

Si-Wafern. Abbildung 43 zeigt, dass die Fasern gleichmäßig auf die Oberfläche der Si-Wafer gesponnen wurden. REM Aufnahmen der Fasern sind in Abbildung 44 und 45 dargestellt. Wie man Abbildung 44 entnehmen kann sind die Fasern größtenteils einheitlich im Faserdurchmesser. Dieser variiert für die aus 5 %iger Lösung aus DMF versponnen Fasern von ca. 150 bis 250 nm. Der Mittelwert des Faserdurchmessers liegt bei 218 ± 44 nm. Des Weiteren sind in den Fasern Verdickungen (Beads) zu sehen. Die Oberfläche der Fasern und Beads besitzt eine aufgeraute Oberflächenstruktur. Die hochaufgelösten REM Aufnahmen in Abbildung 45 zeigen diese raue Oberflächenstruktur genauer. Ein Grund für die Strukturierung könnte eine Phasenseparation während des Spinnprozesses sein. Die Bildung der Beads kann durch Rayleigh- oder durch axisymmetrische Instabilitäten ausgelöst worden sein [127].

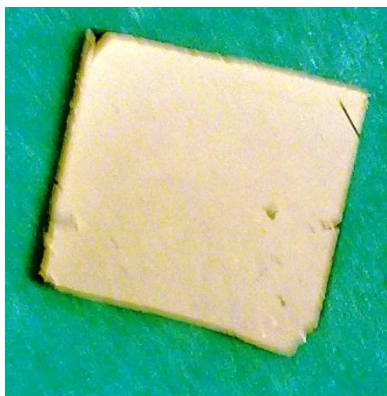


Abbildung 43: Si-Wafer beschichtet mit P(MMA-*ran*-BIBM) Makroinitiatorfasern aus 5% Lösung (DMF).

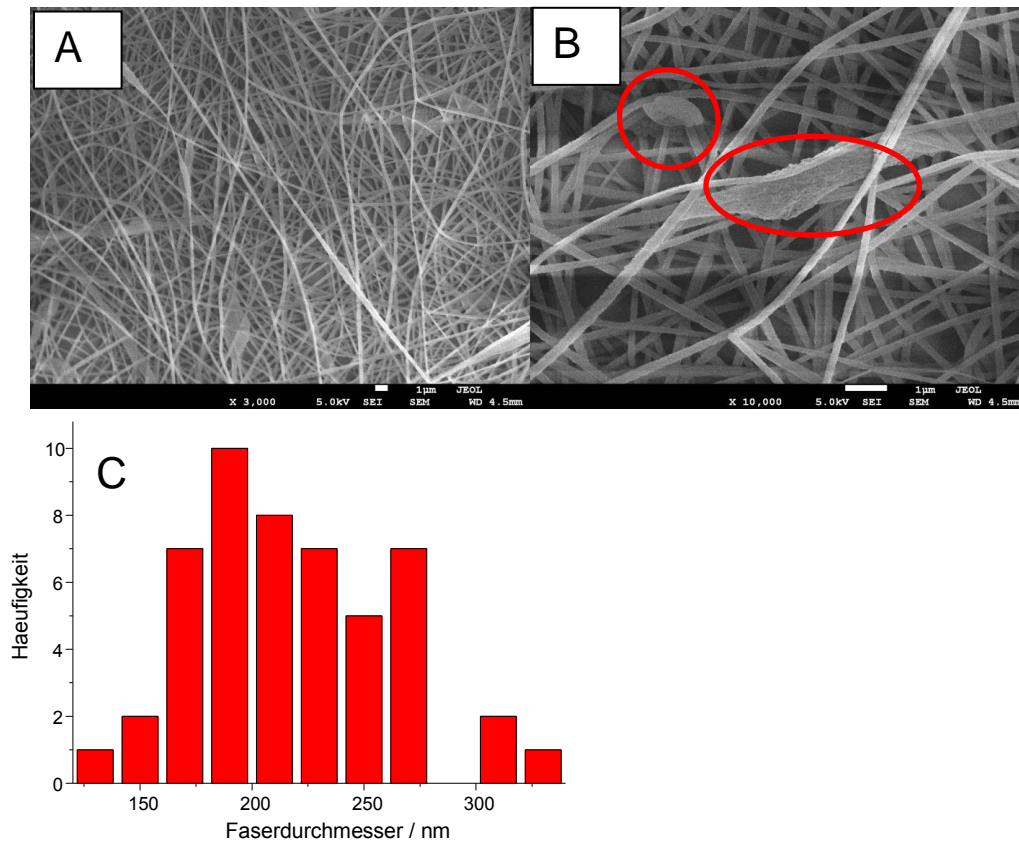


Abbildung 44: Elektroversponnener P(MMA-*ran*-BIBM) Makroinitiator aus 5% Lösung (DMF). (A) und (B) REM Aufnahmen, (C) Größenverteilung der Faserdurchmesser.

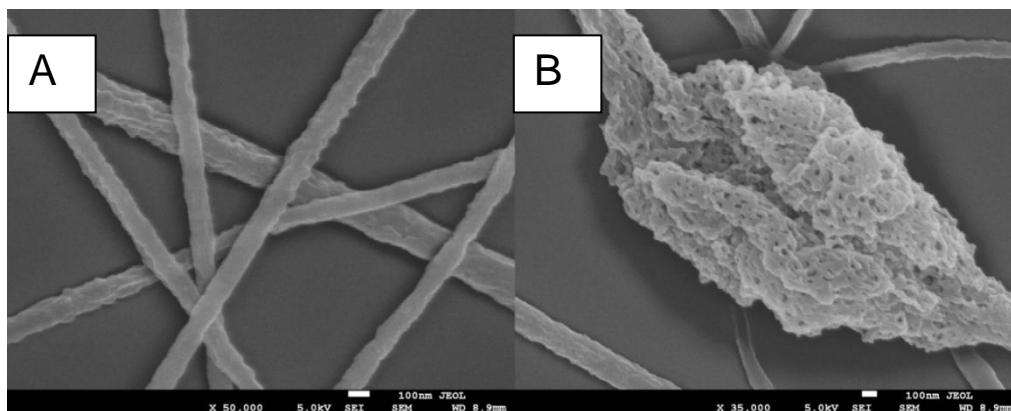


Abbildung 45: Elektroversponnener P(MMA-*ran*-BIBM) Makroinitiator aus 5% Lösung (DMF). Hohe aufgelöste REM Aufnahmen, (A) Fasern, (B) Bead.

Wie zu erwarten ist, vergrößert sich der Faserdurchmesser sobald man die Konzentration der Polymerlösung erhöht. Fasern, die aus einer 10% m/m Lösung aus

DMF versponnen wurden, sind in Abbildung 46 dargestellt. Der Faserdurchmesser steigt hier auf 395 ± 50 nm an und verdoppelt sich nahezu im Vergleich zu der 5% m/m Lösung. Die Oberfläche der Fasern ist wie bei den Fasern aus 5% m/m Lösung aufgeraut. Die Verteilung der Faserdurchmesser ist einheitlich und reicht von 300 bis 500 nm. Verdickungen der Fasern treten hier nicht auf.

In beiden Fällen scheiden sich die Fasern homogen auf den besponnenen Substraten ab, sofern eine Plattenelektrode verwendet wurde. Bei Verwendung einer rotierenden Trommelektrode ist die Abscheidung jedoch unregelmäßig. Dies kann an einer unregelmäßige Ladungsverteilung auf der Trommelektrode liegen.

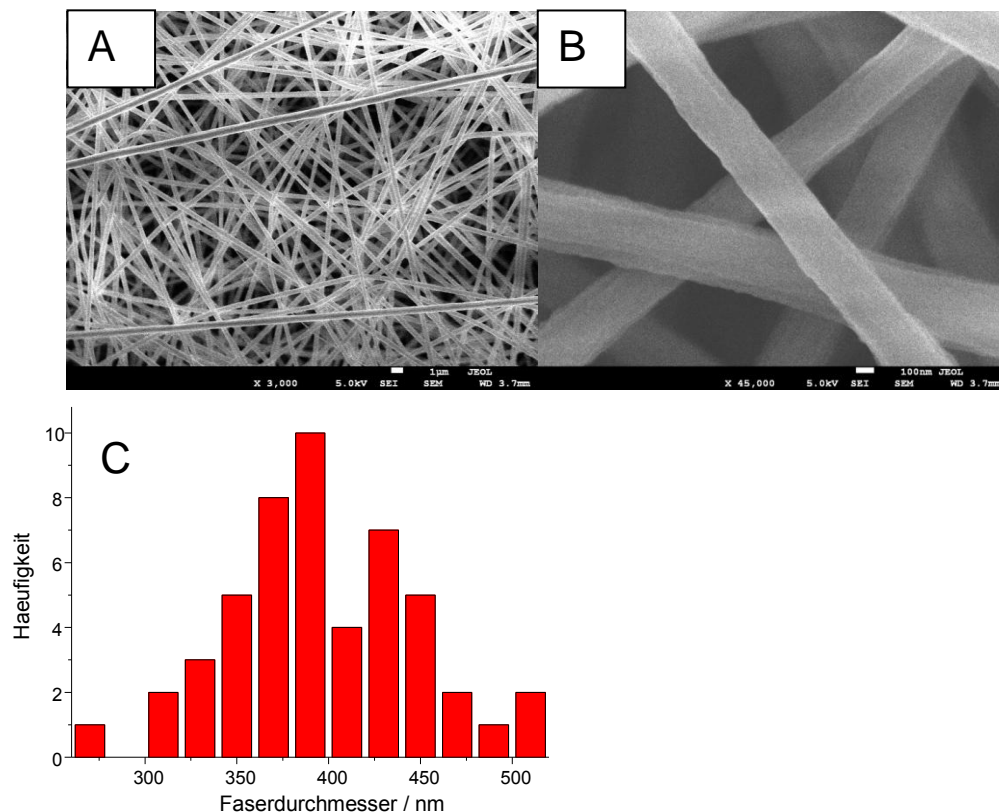


Abbildung 46: Elektroversponnener $P(MMA-ran-BIBM)$ Makroinitiator aus 10% Lösung (DMF). (A) und (B) REM Aufnahmen, (C) Größenverteilung der Faserdurchmesser.

4.2 Herstellung thermoresponsiver Fasern und Filme

Konzept und Hypothese

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit wird erläutert, wie der hergestellte P(MMA-*ran*-BIBM) Makroinitiator als Film und als elektroversponnene Fasern in ein thermoresponsives Material überführt wurde. Thermoresponsive Materialien können ihre Eigenschaften (Benetzbarkeit, Löslichkeit, Farbe, Größe, usw.) bei Variation der Temperatur verändern [128-130]. Ein Polymer das hierfür sehr häufig genutzt wird ist das Poly(N-isopropylacrylamid) (P(NIPAm)).

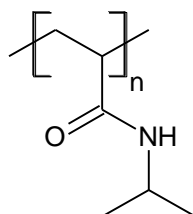


Abbildung 47: Chemische Struktur von Poly(N-isopropylacrylamid).

Dieses Polymer besitzt eine sogenannte „lower critical solution temperature“ (LCST), d.h. unterhalb dieser liegt das Polymer in Lösung vor, steigt die Temperatur über die LCST so fällt das Polymer aus der Lösung aus. Der Grund dafür liegt in der hydrophilen Acrylamidgruppe mit ihrem hydrophoben Isopropylrest. Unterhalb der LCST ist die Seitenkette von einer Solvathülle umgeben und das Polymer liegt gelöst vor, oberhalb der LCST bilden Acrylamidgruppen innerhalb einer Kette und unterschiedlicher Ketten miteinander Wasserstoffbrückenbindungen aus. Es stehen somit keine hydrophilen Segmente mehr zur Verfügung um das Polymer in Lösung zu halten. Das Polymer fällt somit aus. Da die LCST von P(NIPAm) bei 32-37 °C liegt und somit bei Temperaturen, die der Physiologie des menschlichen Körpers sehr ähnlich sind, ist das Polymer besonders interessant für Medikamentenfreisetzung oder Gewebezüchtung.

In dieser Arbeit wurde P(NIPAm) genutzt, um elektroversponnene Fasern herzustellen, die an der LCST von P(NIPAm) ihre Benetzbarkeit mit Wasser verändern.

Dazu wurde das Polymer in einem weiteren Schritt nach dem Elektrospinnen kovalent an die Faser angebunden (Abbildung 48).

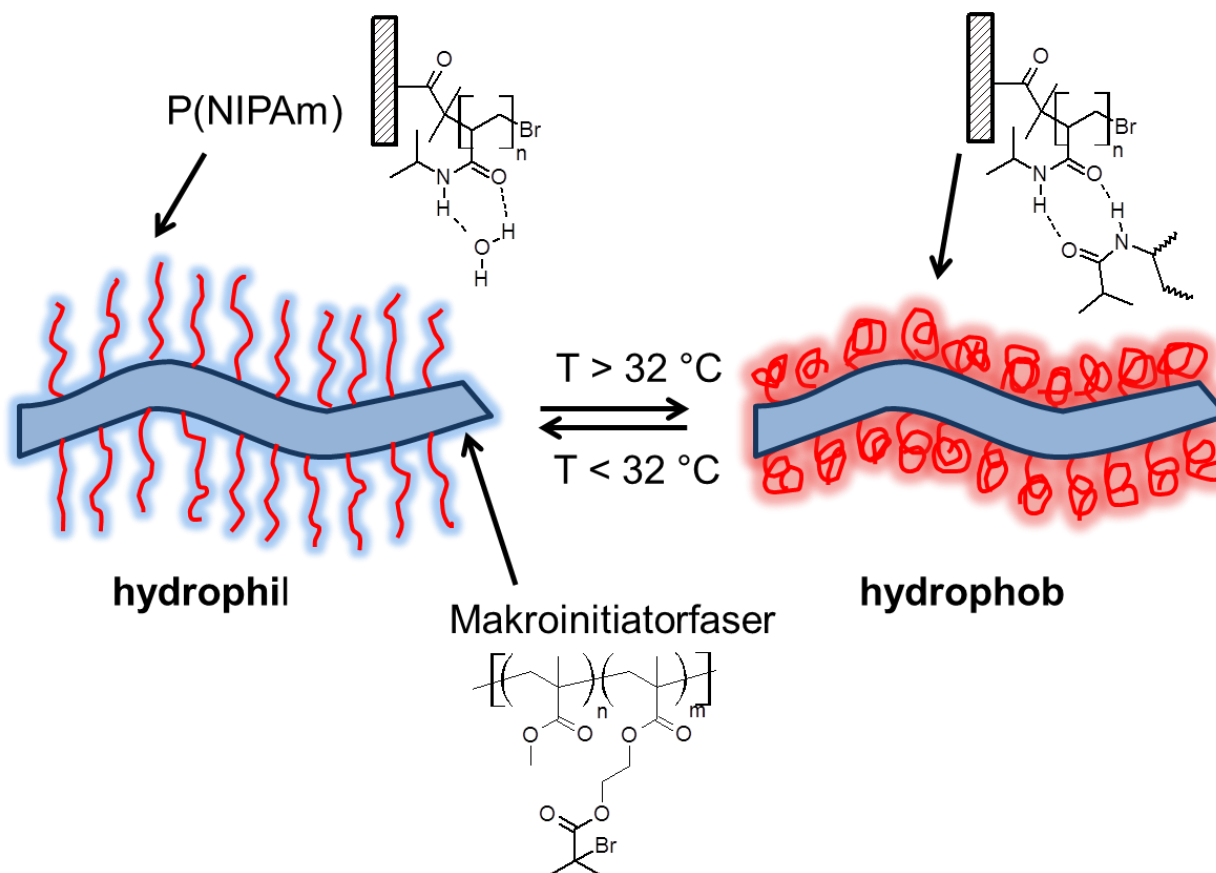


Abbildung 48: Schematische Darstellung des Phasenübergangs von P(NIPAm) an elektroversponnenen Fasern.

Prinzipiell ist es auch möglich Copolymere aus P(NIPAm) und z.B. P(MMA) oder Polystyrol herzustellen, [131, 132] dies hätte jedoch den Nachteil, dass sich die LCST von P(NIPAm) in Abhängigkeit der Zusammensetzung mehr oder weniger stark verändern würde. Des Weiteren könnte es bei hohen P(NIPAM) Anteilen dazu kommen, dass das Polymer unterhalb der LCST teilweise gelöst wird.

Chen et al. beschreiben die Herstellung von thermo- und pH-responsiven elektroversponnenen Hydrogel-Fasern aus P(NIPAm) und Poly(acrylsäure) Blends [133]. Dazu wurden der Elektrospinnlösung Na_2HPO_4 oder Poly(vinylalkohol) (PVA) als Vernetzter zugesetzt. Die Vernetzung erfolgte dann thermisch bei 140-180 °C. In Quellungsexperimenten konnte sowohl pH- als auch thermoresponsives Verhalten

nachgewiesen werden. DSC Studien zeigten jedoch, dass sich die LCST von P(NIPAm) in diesen Fasern durch die Vernetzung zu sehr viel höheren Temperaturen verschoben hat (58-63 °C). Dies schließt daher Anwendungen die im Bereich der Körpertemperatur stattfinden aus.

Um die Eigenschaften von P(NIPAm) weitestgehend zu erhalten, muss das Polymer durch eine Pfropfungsreaktion auf die Oberfläche der Fasern aufgebracht werden.

Dazu kann das Polymer entweder erst in Lösung hergestellt werden und mit einer spezifischen End- oder Seitengruppe an das Substrat angebunden werden (grafting to), oder das Polymer wird durch eine Oberflächenpolymerisation direkt auf dem Substrat erzeugt (grafting from).

Der Vorteil des „grafting to“ Ansatzes ist, dass das Polymer welches aufgepfropft wird sehr gut charakterisiert werden kann und so Parameter wie Molekulargewichte und Oberflächenbesetzung sehr leicht zugänglich sind. Nachteilig an der Methode ist jedoch, dass durch die große räumliche Ausdehnung von Polymeren, auch bei vielen theoretisch zugänglichen reaktiven Stellen an der Oberfläche eines Substrates, immer Defektstellen, an denen keine Polymerketten immobilisiert sind entstehen.

Durch die „grafting from“ Methode sind hingegen in der Regel sehr hohe Oberflächenbesetzungen möglich, da immer nur einzelne Moleküle auf eine reaktive Oberfläche angelagert werden. Die Analyse von Molekulargewichten der aufgepfropften Polymere ist jedoch meist nur schwer oder gar nicht möglich.

Einen derartigen Ansatz beschreiben Liu et al. mit der Polymerisation von NIPAm auf elektroversponnene Cellulose Fasern [134]. Diese wurden durch Hydrolyse von Celluloseacetat Fasern gewonnen. Die Fasern wurden dann durch Immobilisierung von Methacryloylchlorid mit reaktiven Doppelbindungen an der Oberfläche ausgestattet. Durch eine freie radikalische Polymerisation konnten danach P(NIPAm) Netzwerke auf die Faseroberfläche abgeschieden werden. Durch DSC Studien konnte ein thermoresponsives Verhalten der Fasern beobachtet werden. Der Phasenübergang der Fasern war jedoch sehr unscharf und zu sehr hohen Temperaturen verschoben, was auch hier eine Anwendung unter physiologischen Bedingungen unmöglich macht.

4.2.1 Polymerisation von P(NIPAm) an Makroinitiatorfilme

Das Ziel dieser Synthese war zunächst P(NIPAm) auf die Oberfläche der Makroinitiatorfilme aus Kapitel 4.1.4 zu polymerisieren (Abbildung 49) und dieses Konzept später auf die in Abschnitt 4.1.5 hergestellten elektroversponnen Fasern zu übertragen.

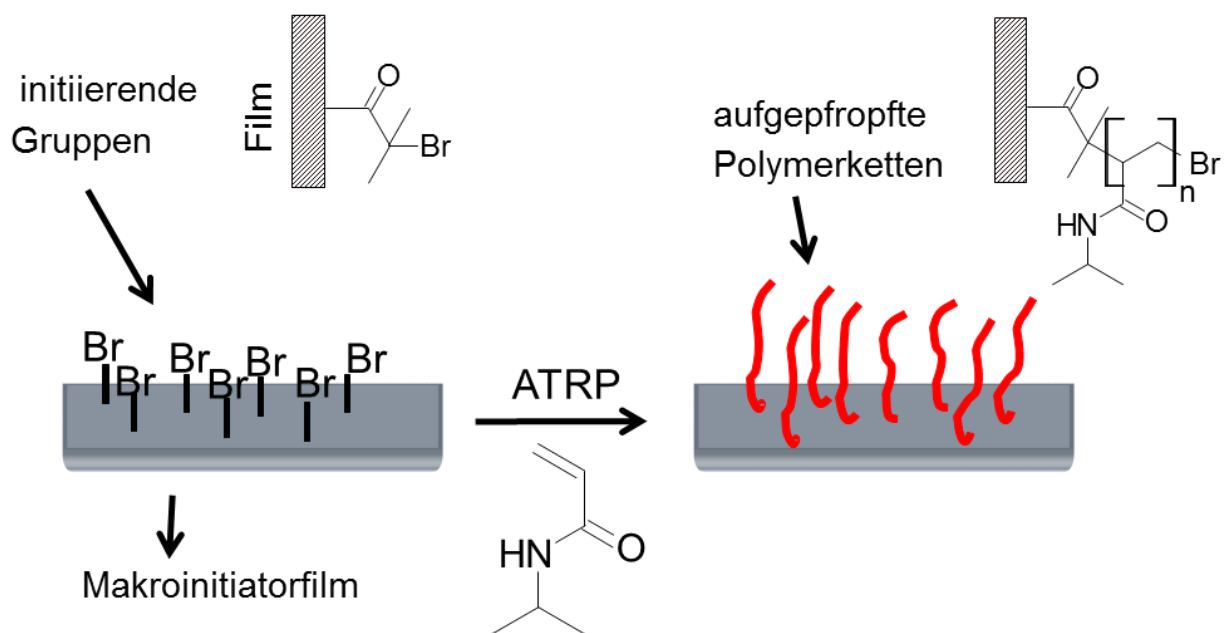


Abbildung 49: Schematische Darstellung der Pfpfung von P(NIPAm) auf Makroinitiatorfilme.

Durch das aufpolymerisierte P(NIPAm) sollten die Filme dann thermoresponsives Verhalten zeigen. Die Filme wurden in ein mit Argon geflutetes Schlenkrohr gegeben und dann mit Vorratslösung aus Kupfer(I)bromid und PMDETA, N-Isopropylacrylamid in Wasser im Argonstrom übergossen bis der Film komplett mit Reaktionslösung bedeckt war (Abbildung 50). Danach wurde der Film für zwanzig Minuten bei Raumtemperatur in der Reaktionslösung stehen gelassen. Der Film wurde entnommen und mit Wasser gewaschen um Reste der Reaktion zu entfernen. Im Anschluss wurde der Film dann unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur getrocknet.

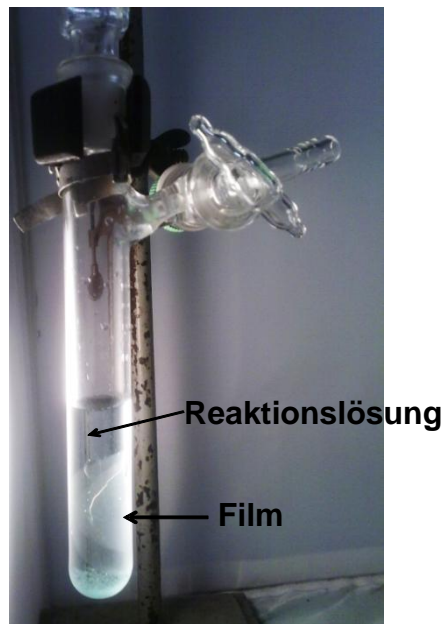


Abbildung 50: Reaktionsaufbau zur Beschichtung von Polmermakroinitiatorfilmen mit P(NIPAm).

Nach der Durchführung der Reaktion und dem Trocknen des Filmes ist eine sichtbare Trübung zu beobachten gewesen (Abbildung 51). Dieses wird auch durch das UV-VIS Spektrum in Abbildung 52 verdeutlicht. Die Lichtdurchlässigkeit des Filmes ist über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich stark vermindert. So verringert sich die Transmission bei 800 nm von ca. 80% auf ca. 50%.



Abbildung 51: links Makroinitiatorfilm vor Pfropfung mit P(NIPAm) und rechts nach Pfropfung mit P(NIPAm) für 60 min.

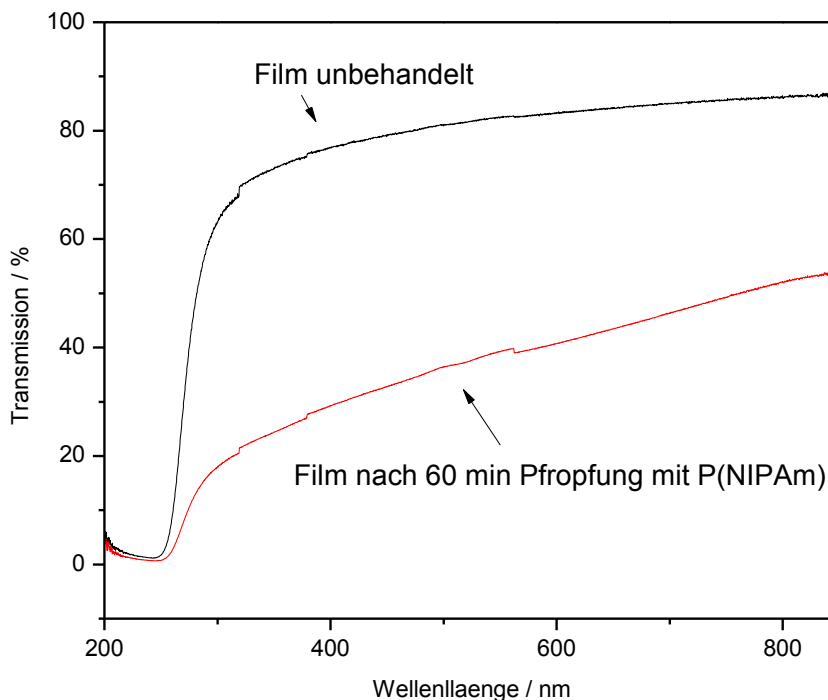


Abbildung 52: UV-VIS Spektren eines Makroinitiatorfilmes vor Pfropfung mit P(NIPAm) und nach 60 min Pfropfung mit P(NIPAm).

Durch ATR-IR spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass P(NIPAm) auf den Film polymerisiert wurde. Deutlich ist die NH-Streckschwingung bei 3298 cm^{-1} und die zwei charakteristischen Amidbanden bei 1540 cm^{-1} und 1653 cm^{-1} von P(NIPAm) in dem ATR-IR Spektrum zu sehen (Abbildung 53). Diese Banden werden im Verlauf der Reaktion intensiver, während die Carbonylbande bei 1700 cm^{-1} , die dem Makroinitiator zugeordnet wurde, vermindert wurde.

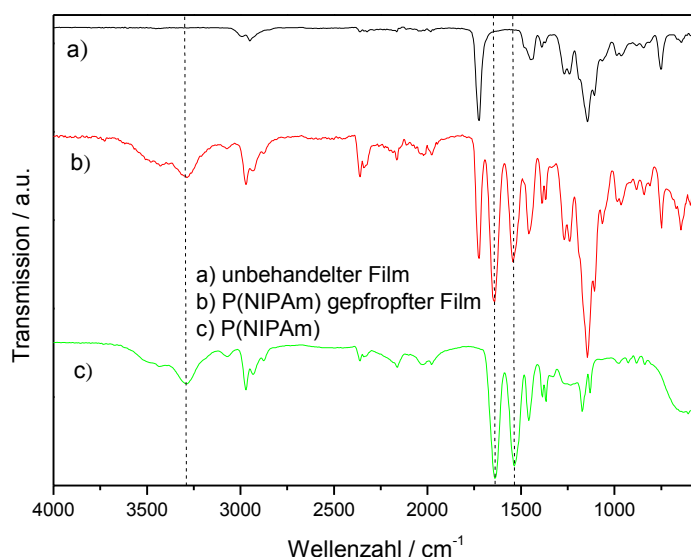


Abbildung 53: ATR-IR-Spektren von einem unbehandelten P(MMA-*ran*-BIBM) Film und nach 60 min Pfpfropfung mit P(NIPAm).

Eine Auftragung der Integralverhältnisse der Banden bei 1700 cm^{-1} und bei 1653 cm^{-1} ist in Abbildung 54 dargestellt. Hier wird deutlich, dass die aufpolymerisierte Menge an P(NIPAm) im Reaktionsverlauf zunimmt. Der nicht lineare Anstieg könnte durch Initiatorgruppen im Inneren des Filmes verursacht worden sein die im Reaktionsverlauf durch eine Quellung der Oberfläche zugänglich wurden.

Eine Untersuchung der Kettenlänge der aufgepfropften Polymerketten war nicht möglich, da die Filme nach der Reaktion nicht löslich waren. Durch Hydrolyse der Filme mit Natronlauge in THF wurde lediglich wieder das P(MMA-*ran*-HEMA) Copolymer zurückerhalten, da ein Teil der Initiatorseitenketten hydrolysiert wurde. Dies geht aus der GPC Analyse (Abbildung 55) hervor. Die zunächst sehr breite Verteilung des Makroinitiators fällt auf das Niveau der Vorstufe zurück. Es ist jedoch anzunehmen, dass die analysierte Probe nur aus dem inneren, nicht funktionalisierten, Teil des Films bestand. Ein größerer Teil des Filmes konnte nicht aufgelöst werden. Dieses liegt offensichtlich an dem hohen Funktionalisierungsgrad des an der Faseroberfläche entstandenen Ppfropfcopolymers.

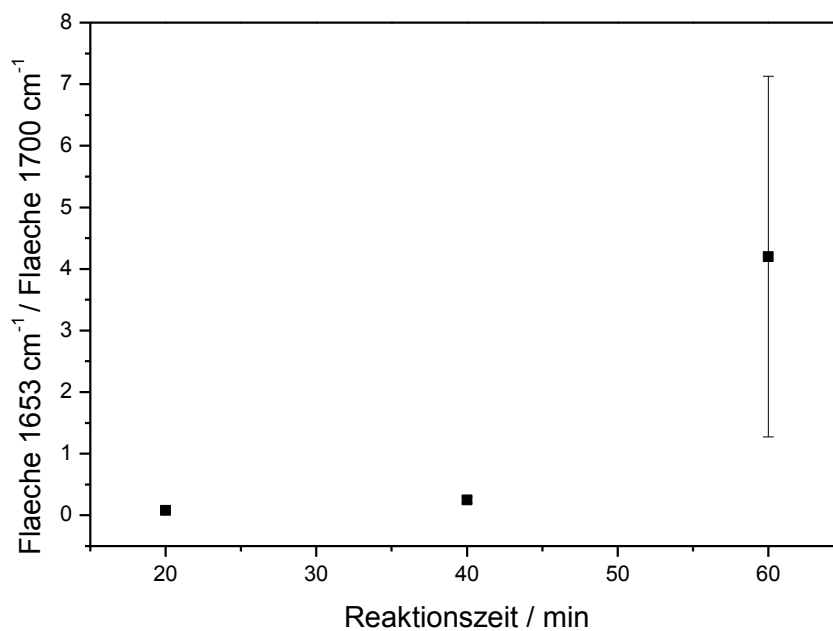


Abbildung 54: Bandenintegralverhältnisse von P(MMA-*ran*-BIBM) bei 1700 cm⁻¹ und P(NIPAm) bei 1653 cm⁻¹.

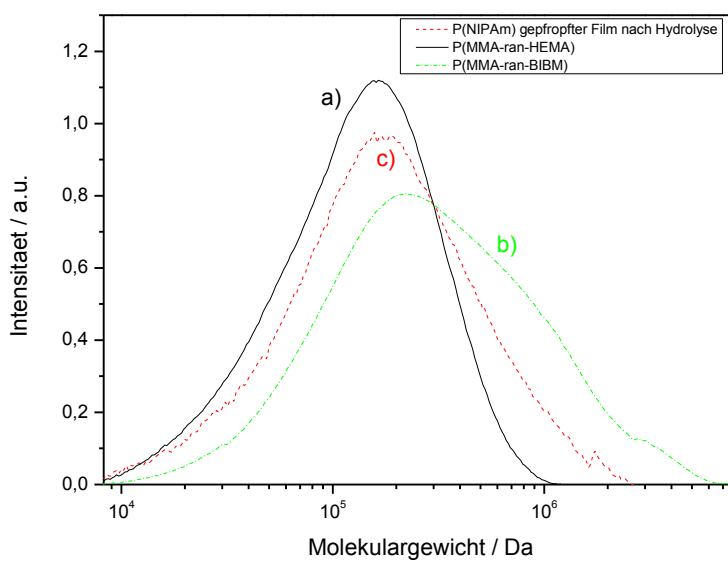


Abbildung 55: Molekulargewichtsverteilungen (gemessen in THF) von a) P(MMA-*ran*-HEMA), b) P(MMA-*ran*-BIBM) und c) einen für 60 min mit P(NIPAm) gefropften Film nach 24 h Hydrolyse mit NaOH.

4.2.2 Polymerisation von P(NIPAm) an Makroinitiatorfasern

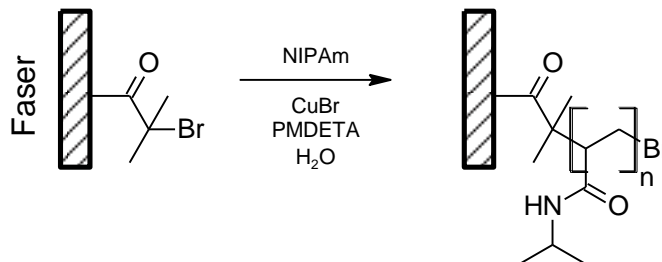


Abbildung 56: Polymerisation von P(NIPAm) auf Makroinitiatorfasern aus P(MMA-*ran*-BIBM).

In diesem Abschnitt wurde das in 4.2.1 angewendete Konzept auf elektroversponnene Fasern übertragen (Abbildung 56). Durch eine Pfropfcopolymerisation sollte P(NIPAm) auf den in Abschnitt 4.1.5 beschriebenen Makroinitiator (MI), der elektroversponnen wurde, polymerisiert werden (P(NIPAm)@MI). Dazu wurden Fasern auf 1x1 cm große Si-Wafer gesponnen. Diese wurden dann in ein Schlenkrohr gegeben, welches evakuiert und mit Argon geflutet wurde. Danach wurden die Fasern mit einer Vorratslösung aus Wasser, Monomer, und Katalysator übergossen. Nach einer bestimmten Zeit wurden die Si-Wafer mit den Fasern aus der Reaktionslösung entfernt und mit Wasser gewaschen um Reaktionsrückstände zu entfernen.

Bei Reaktionen mit längerer Reaktionszeit erscheinen die Fasern deutlich aufgequollen. Nach dem Trocknen der Fasern wurden diese durch REM, AFM und ATR-IR Spektroskopie untersucht.

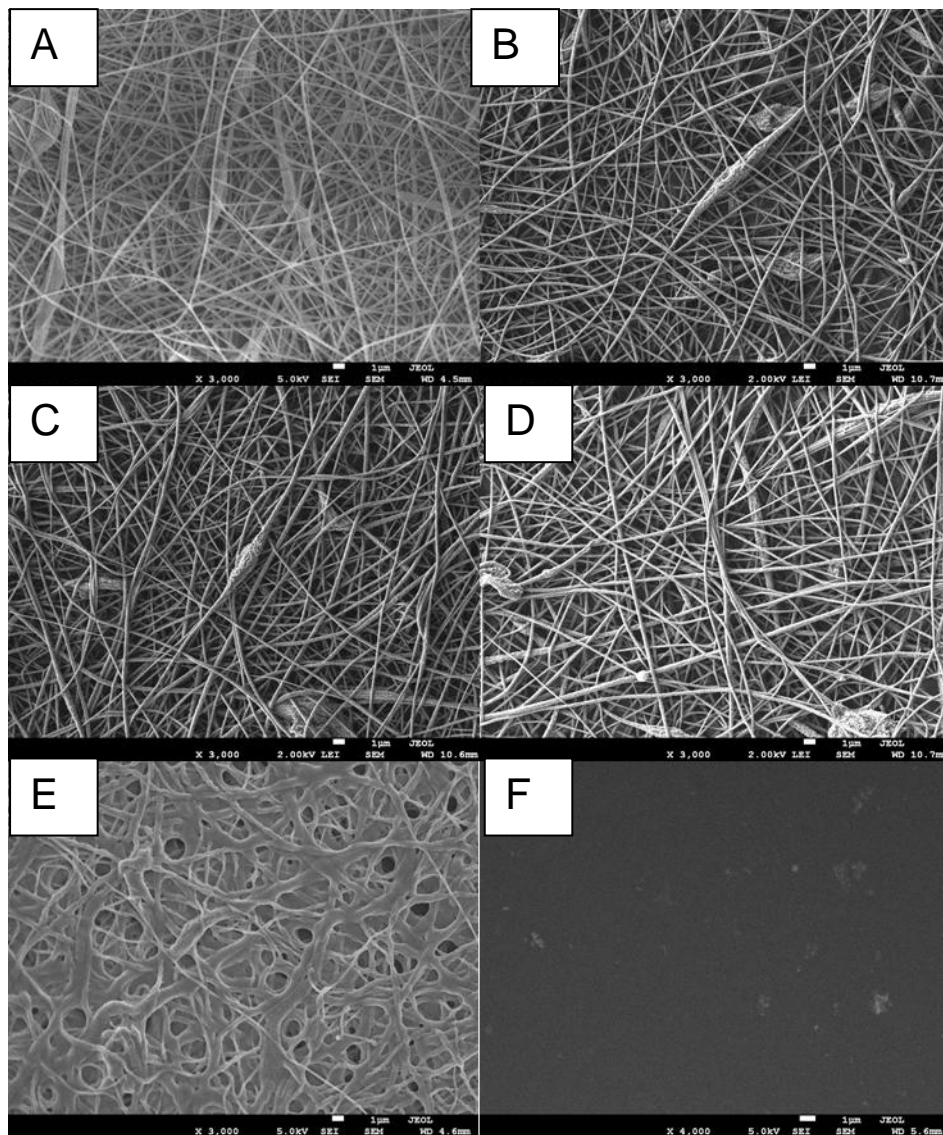


Abbildung 57: REM Aufnahmen nach (A) 0 min, (B) 60 sec, (C) 150 sec, (D) 210 sec, (E) 300 sec, (F) 45 min Reaktion mit P(NIPAm).

Die REM Aufnahmen (Abbildung 57) zeigen, dass die Faserdurchmesser im Verlauf der Reaktion größer werden und die Fasern später verfilmen. Die hochauflösten REM Aufnahmen in Abbildung 58 zeigen des Weiteren, dass die porösen Stellen der Beads in den Fasern nach der Reaktion mit aufgepfropftem Polymer aufgefüllt werden. Die Oberflächenstruktur erscheint daher eher schuppenartig.

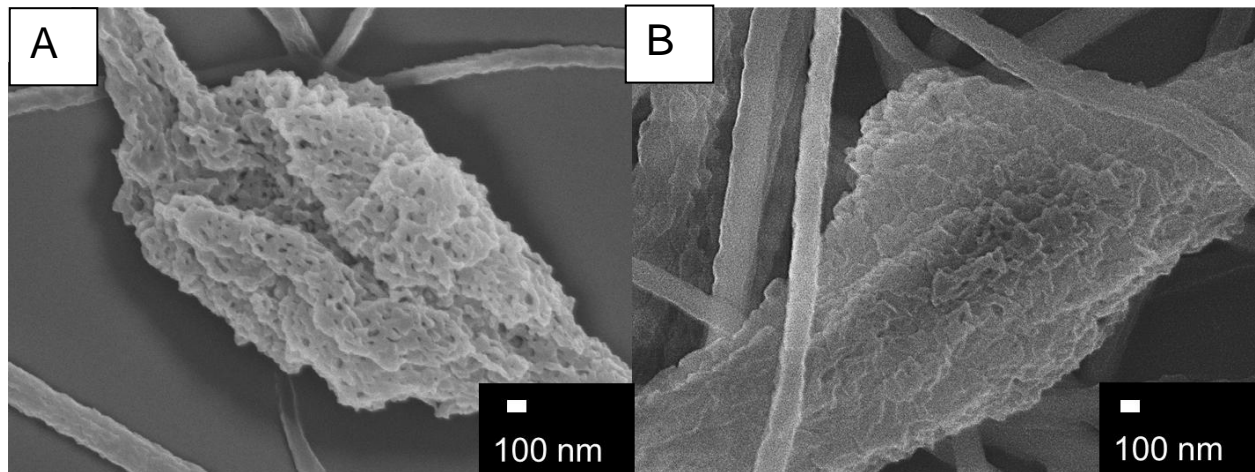


Abbildung 58: Hochaufgelöste REM Aufnahmen von (A) unbehandelten P(MMA-ran-BIBM) Fasern und (B) nach 60 sec Reaktion mit P(NIPAm).

In Abbildung 59 ist die Probe nach 45 Minuten Reaktion zu sehen, welche zunächst nach einem glatten Film aussah. Diese beinhaltete jedoch immer noch Strukturen der Fasern. Dieses wird besonders in der AFM Aufnahme (Abbildung 59) deutlich.

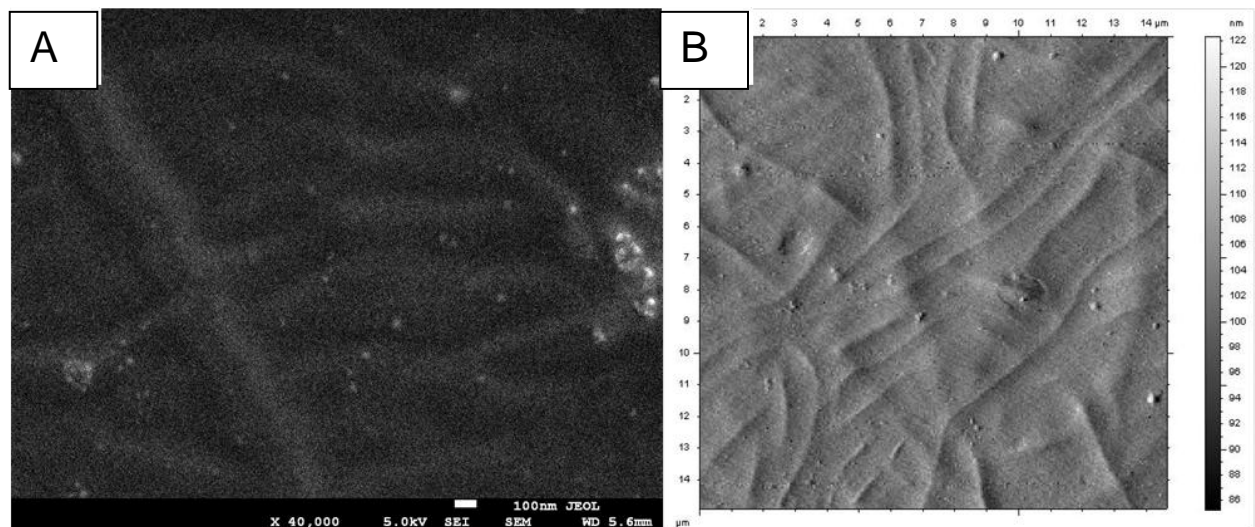


Abbildung 59: (A) Hochaufgelöste REM Aufnahmen P(MMA-ran-BIBM) Fasern nach 45 min Reaktion mit NIPAm und (B) AFM-Aufnahme nach 45 min Reaktion mit P(NIPAm).

Um die aufgepfropfte P(NIPAm)-Schicht sichtbar zu machen, wurden die Fasern mit einer wässrigen CuBr_2 -Lösung gespült. Da die P(NIPAm) Ketten bei RT in Wasser

quellen kann sich das Kupferbromid in diesen anreichern. Der hydrophobe Kern, der vorwiegend aus P(MMA) besteht, quillt nicht auf und kann daher kein Kupferbromid einlagern. Die TEM-Aufnahme (Abbildung 60) zeigt eine mit P(NIPAm) gepropfte Faser nach dieser Behandlung. Es wird erkenntlich, dass die Ränder der Faser einen stärkeren Kontrast besitzen als das Innere der Faser, was auf die Einlagerung des Kupferbromids in der P(NIPAm)-Schicht zurückgeht.

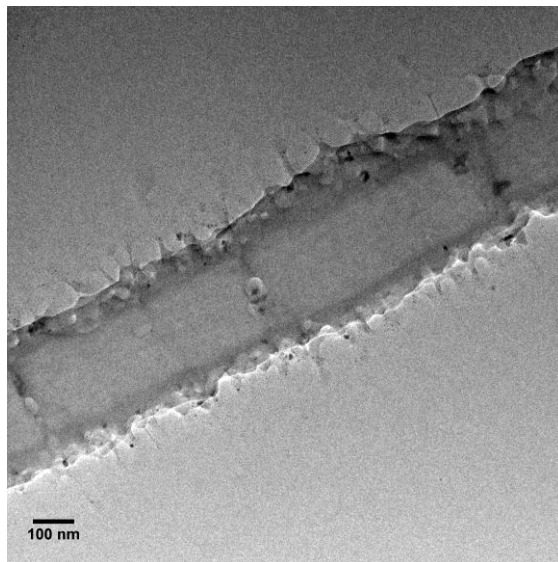


Abbildung 60: TEM Aufnahme von P(NIPAm) gepropfter Faser nach Spülen mit wässriger Kupfer(II)bromidlösung.

Eine Auswertung des Faserdurchmessers (Abbildung 61) zeigt wie der Faserdurchmesser im Reaktionsverlauf zunimmt. Er steigt im Mittel von ursprünglich 218 nm auf 296 nm, was einer Steigerung von 34% entspricht.

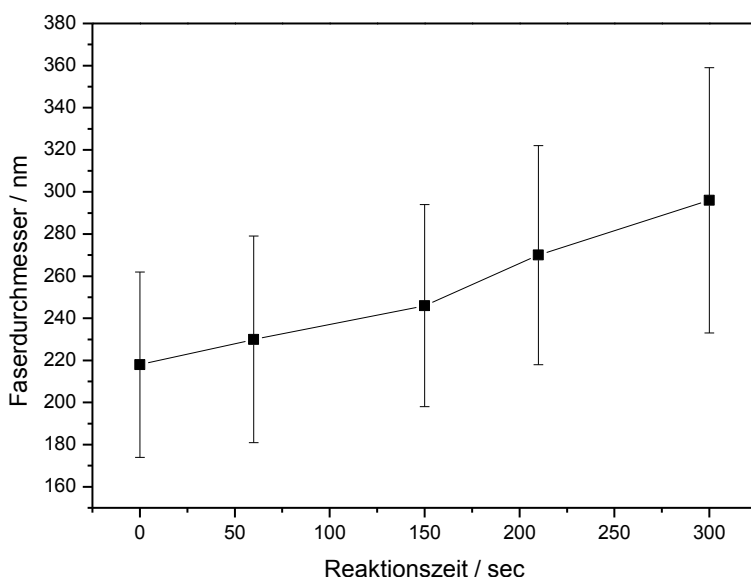


Abbildung 61: Faserdurchmesser von P(MMA-*ran*-BIBM) Makroinitiatorfasern nach 0, 60, 150, 210 und 300 sec Reaktion mit P(NIPAm).

Die IR-Spektren in Abbildung 62 zeigen, dass die Fasern nach der Reaktion mit NIPAm die charakteristische Bande bei 3000 cm^{-1} für die NH-Streckschwingung sowie die zwei Banden bei 1540 cm^{-1} und 1653 cm^{-1} für die Amidgruppen in P(NIPAm) aufweisen.

Wie auch bei den Filmen ist durch quantitative IR Spektroskopie die Menge an aufgepfropftem P(NIPAm) bestimmt worden. Sehr auffällig ist, dass schon nach kurzen Reaktionszeiten (300 sec) große Mengen von P(NIPAm) an die Fasern polymerisiert wurden. Dies geht zum einen auf die größere Oberfläche der Fasern im Vergleich zu den Filmen zurück und zum anderen auf die extrem hohe Reaktionsgeschwindigkeit der ATRP von NIPAm in wässrigem Medium. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit von NIPAm bei Atom Transfer Polymerisationen in wässrigem Medium wurde schon für homogene Systeme beobachtet [135]. Des Weiteren ist zu sehen, dass im Reaktionsverlauf die Menge an aufpolymerisiertem P(NIPAm) zunimmt (Abbildung 63). Dies entsprach den Erwartungen, da der Faserdurchmesser im Reaktionsverlauf ebenfalls zunahm. Der sprunghafte Anstieg der aufgepfropften Menge nach über 200 sec ist durch die einsetzende Filmbildung zu erklären. Es ist zu vermuten, dass bei längeren Reaktionszeiten auch innere Schichten der Faser reagieren. Dieses führt wahrscheinlich zu der beobachteten Filmbildung.

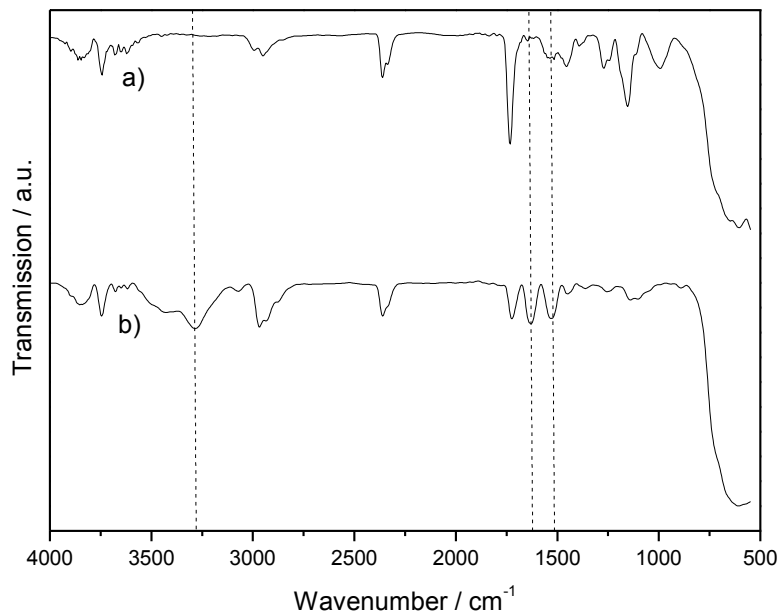


Abbildung 62: IR Spektren von (a) unbehandelten P(MMA-ran-BIBM) Makroinitiatorfasern und (b) nach 300 sec Reaktion mit P(NIPAm).

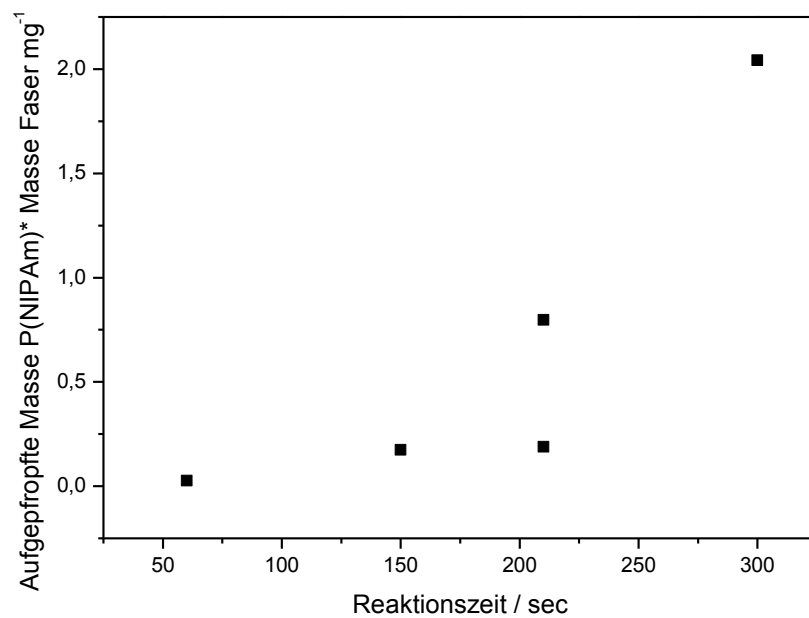


Abbildung 63: An P(MMA-ran-BIBM) Makroinitiatorfasern aufgepfropfte Menge an P(NIPAm) nach 60, 150, 210 und 300 sec Reaktion mit P(NIPAm).

4.2.3 Tests auf Thermoresponsivität

Die in Abschnitt 4.2.1 hergestellten Filme und die in Abschnitt 4.2.2 hergestellten Fasern wurden in diesem Teil der vorliegenden Arbeit auf ihre Thermoresponsivität geprüft. Die zu Grunde liegende Hypothese ist, dass das auf die Oberfläche der Filme und Fasern gepropfte P(NIPAm) unterhalb der LCST aufquillt und die Materialien einen hydrophilen Charakter besitzen, während sie oberhalb der LCST aufgrund der veränderten Polymerstruktur einen hydrophoberen Charakter besitzen. Die Benetzbarkeit der hergestellten Proben wurde durch Kontaktwinkelmessungen untersucht. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 64 dargestellt.

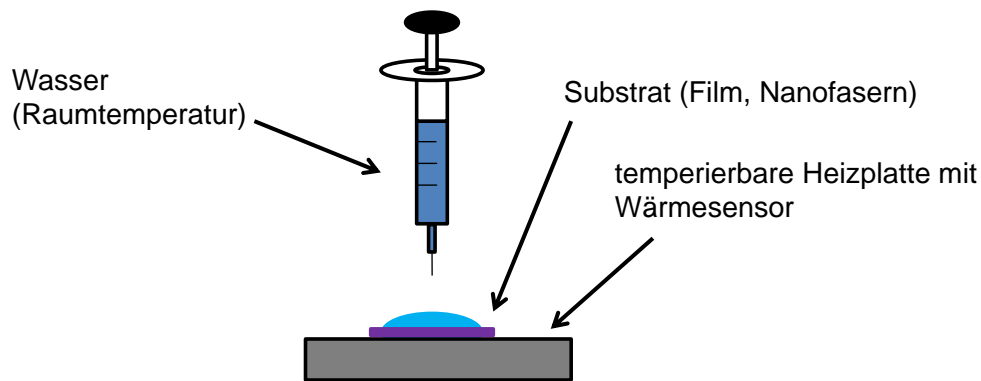


Abbildung 64: Schematische Darstellung des Messaufbaus für Kontaktwinkelmessungen bei verschiedenen Temperaturen.

Die Kontaktwinkelmessungen zeigen, dass die Hydrophilie der hergestellten Filme und Fasern durch die Funktionalisierung mit P(NIPAm) bei Raumtemperatur zunimmt. So reduziert sich der Kontaktwinkel der Filme durch das hydrophile aufpolymerisierte P(NIPAm) von 80° auf 56° bei Raumtemperatur. Abbildung 65 zeigt, dass sich der Kontaktwinkel dieses Filmes bei einer Erhöhung der Temperatur der Heizplatte auf 78° erhöht. Dies ist begründet durch die Überschreitung der LCST des P(NIPAm). Gleiches wurde auch für die elektroversponnenen Fasern, welche mit P(NIPAm) gepropft wurden, beobachtet. Die gemessenen Kontaktwinkel liegen in derselben Größenordnung wie bei den hergestellten Filmen (Abbildung 65)

Die thermisch abhängige Veränderung der Hydrophilie von P(NIPAm) funktionalisierten Substraten ist in der Literatur hinreichend bekannt. Dieser Effekt wurde bereits auf Goldoberflächen[136, 137], Siliziumoberflächen[138], Polymerfilmen[139, 140] und -fasern[5] nachgewiesen.

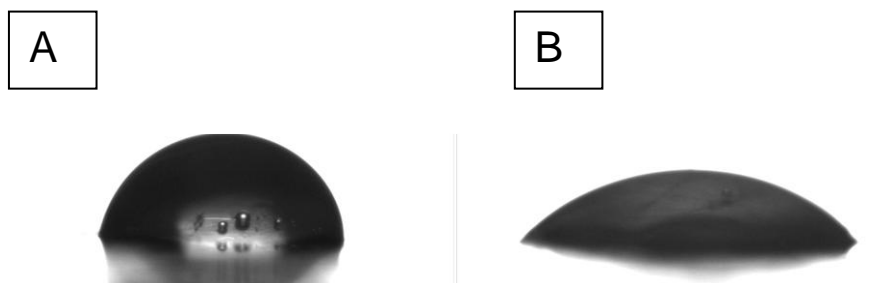


Abbildung 65: (A) Kontaktwinkel eines P(MMA-*ran*-BIBM) Makroinitiatorfilms bei RT, (B) Kontaktwinkel eines P(MMA-*ran*-BIBM) Makroinitiatorfilms nach 60 min Polymerisation mit P(NIPAm) bei RT.

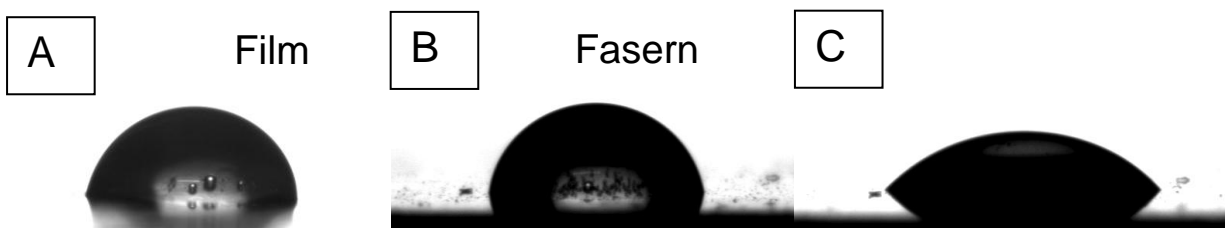


Abbildung 66: (A) Kontaktwinkel eines P(MMA-*ran*-BIBM) Makroinitiatorfilms nach 60 min Polymerisation mit P(NIPAm) bei 50° C (B) Kontaktwinkel von P(MMA-*ran*-BIBM) Makroinitiatorfasern nach 60 min Polymerisation mit P(NIPAm) bei 50° C, (C) Kontaktwinkel von P(MMA-*ran*-BIBM) Makroinitiatorfasern nach 60 min Polymerisation mit P(NIPAm) bei RT.

Um die Reversibilität des Schaltvorgangs zwischen hydrophiler Oberfläche und hydrophober Oberfläche zu verdeutlichen wurden die Proben alternierend bei RT und bei 50° C gemessen. Abbildung 67 zeigt, dass der Kontaktwinkel bei RT (gerade Zyklen) immer niedriger ist als bei 50 °C (ungerade Zyklen). Dies bestätigt weiter die Hypothese, dass P(NIPAm) kovalent durch ATRP an die Oberfläche der Filme und Fasern

gebunden ist, da sich adsorbiertes Polymer nach und nach auswaschen würde und die Responsivität somit verschwinden würde.

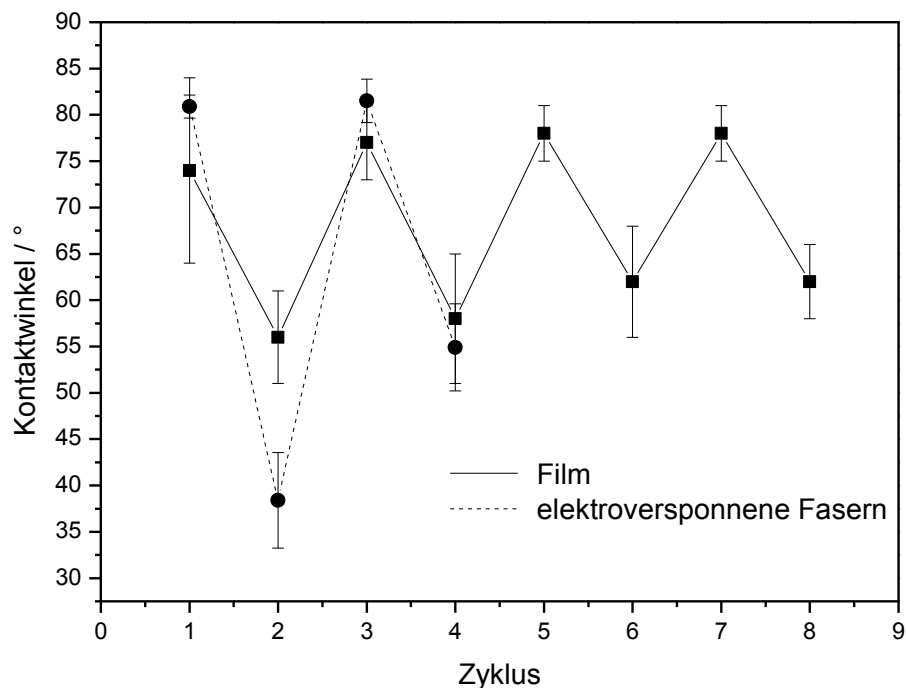


Abbildung 67: Kontaktwinkel von (a) P(NIPAm) gepfropftem P(MMA-*ran*-BPEM) Film (60 min Reaktion) und (b) P(NIPAm) gepfropften P(MMA-*ran*-BPEM) Fasern (5 min Reaktion). Gerade Zyklen RT, ungerade Zyklen 50 °C.

Es wurde ebenfalls beobachtet, dass sich der mit P(NIPAm) beschichtete Polymerfilm in Wasser trübt, wenn die LCST überschritten wird. Dies ist durch die auf die Oberfläche des Filmes polymerisierten P(NIPAm)-Ketten zu erklären. Unterhalb der LCST liegen die Polymerbürsten offenkettig vor und lassen den Lichtstrahl ohne Wechselwirkung durch den Film hindurch. Oberhalb der LCST kollabieren die Polymerketten und bilden kleine Polymerknäule, welche die Strukturierung der Filmoberfläche erhöhen das Licht streuen (Abbildung 68 A).

Um diese Auswirkungen zu messen wurde ein P(NIPAm) gepfropfter Film in eine Quarzglasküvette gestellt, die anschließend mit entionisiertem Wasser gefüllt wurde. Die Probe wurde mit einem roten Laserstrahl durchleuchtet und die Transmission in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet (Abbildung 68 B).

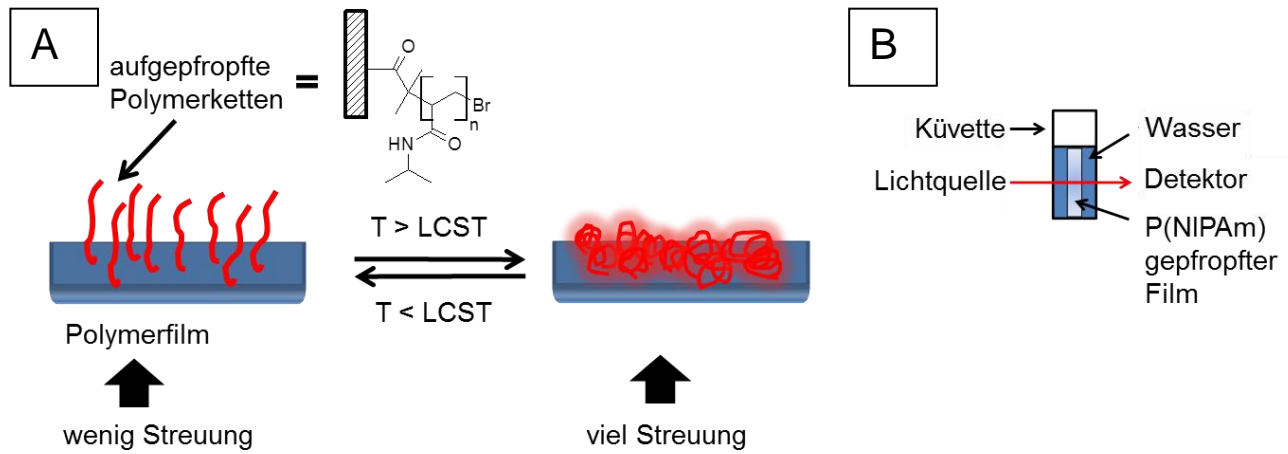


Abbildung 68: (A) Schematische Darstellung der Streuung P(NIPAm) gefropfter Makroinitiatorfilme bei Überschreiten der LCST, (B) Schematischer Aufbau zur Messung der Trübung von P(NIPAm) gefropften Filmen in Abhängigkeit von der Temperatur.

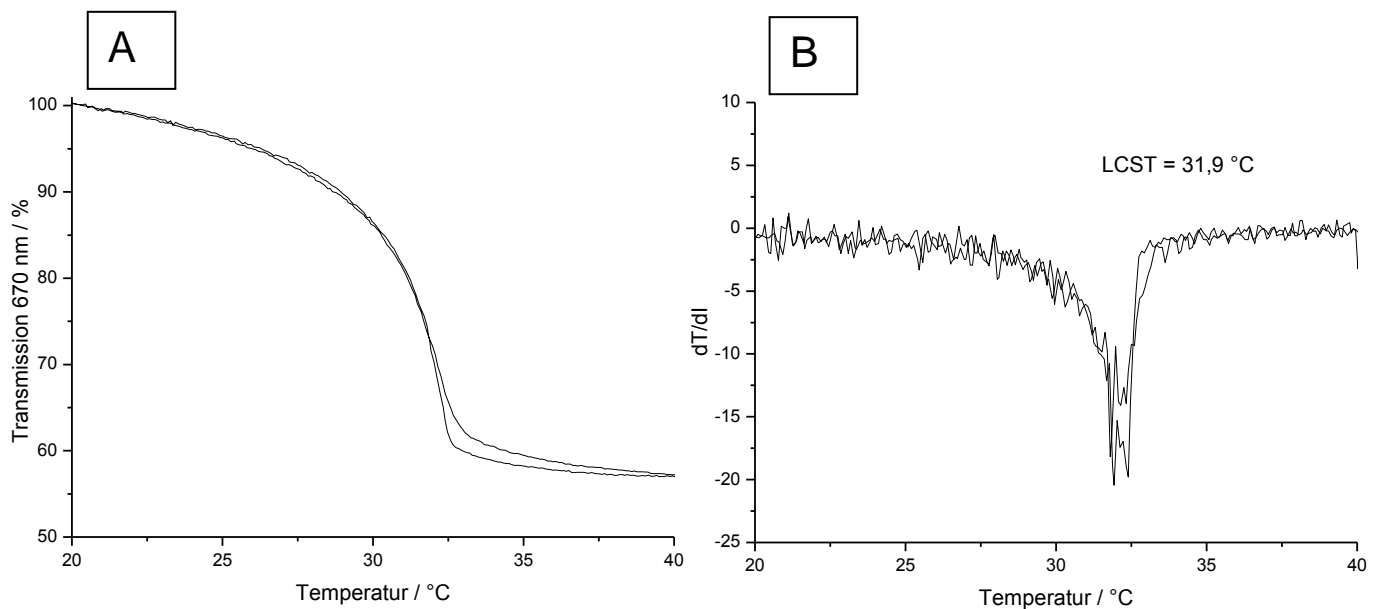


Abbildung 69: (A) Trübungsdiagramm von 60 min mit P(NIPAm) gefropften Filmen (Aufheiz- und Abkühlkurve), (B) Ableitung des Trübungsdiagramms (A).

Das Trübungsdiagramm (Abbildung 69 A) zeigt wie sich die Trübung des Filmes in Abhängigkeit der Temperatur verändert. Bei ca. 32 °C ist ein rapides Absinken der Transmission zu beobachten. Dieses ist verursacht durch das Kollabieren der Polymerketten bei Überschreiten der LCST. Dieser Übergang ist sowohl für die Aufheizkurve als auch für die Abkühlkurve zu beobachten. Die Hysterese zwischen Abkühlzyklus und Aufheizzyklus ist, wie für P(NIPAm) charakteristisch, nur sehr gering. Durch Differenzierung der Kurven und Bestimmung des Minimums wurde die exakte Phasenübergangstemperatur bestimmt (Abbildung 69 B).

Ein dementsprechendes Verhalten für P(NIPAm) funktionalisierte Filme wurde bereits in der Literatur beschrieben. Wang et al. zeigten das Filme, aus einem Kationischen Harz (Kymene 577 H), in die P(NIPAm) Hydrogelpartikel eingearbeitet wurden, beim Überschreiten der LCST in wässrigem Medium ihre Transparenz verlieren. Sie wiesen nach, dass sich der Phasenübergang in dem für P(NIPAm) typischen Temperaturbereich (32-37°C) befindet und dass er über mehrere Zyklen reversibel ist [141]. Fujie et al. konnten ein ähnliches Phänomen an P(NIPAm) gefropften ultradünnen Polysacharid Filmen ebenfalls nachweisen [142].

4.3 Herstellung pH-responsiver Fasern

Konzept und Hypothese

In diesem Abschnitt der Arbeit soll die Herstellung von Fasern, welche auf den Stimulus des pH-Wertes reagieren, erläutert werden. Systeme die auf den pH-Wert reagieren, sind besonders für biomedizinische Anwendungen von Interesse, da an verschiedenen Stellen des Körpers unterschiedliche pH-Werte vorliegen. So liegt der pH-Wert im Magen bei ca. 1-2, während das Blut einen pH-Wert von ca. 7 besitzt. Wunden hingegen haben oft einen leicht sauren pH-Wert. Daher ist es sinnvoll Systeme zu entwickeln, die bei unterschiedlichen pH-Werten ein unterschiedliches Quellungsverhalten zeigen, um Medikamente gezielt an einem Ziel im Körper freizusetzen. Ebenfalls möglich sind z.B. Flüssigkeitsfiltrationssysteme, deren Poren bei einer Veränderung des pH-Wertes schrumpfen oder sich ausdehnen und somit zu einer Veränderung des Durchflusses führen. Polymere die auf den pH-Wert reagieren sind beispielsweise Poly(acrylsäure) (PAA) oder Poly(4-vinylpyridin) P(4VP) (Abbildung 70).

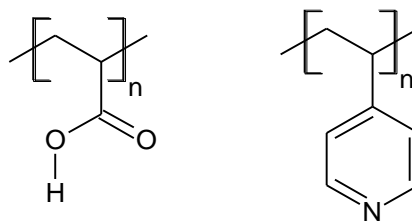


Abbildung 70: Links Poly(acrylsäure), rechts Poly(4-Vinylpyridin).

Polyacrylsäure ist aufgrund des protischen Charakters in basischen wässrigen Lösungen löslich, während P(4VP) in sauren, wässrigen Lösungen löslich ist. Jin et al. [143] beschreiben das Quellungsverhalten von Poly(vinylalkohol)/Poly(acrylsäure) (PS/PAA) Hydrogel-Fasermembranen, die abhängig vom pH-Wert unterschiedliches Quellungsverhalten zeigen. So dehnen sich diese Membranen im basischen Milieu wesentlich stärker aus als im sauren Milieu. Ein immenser Nachteil dieser Methode ist

die thermische Vernetzung der (PS/PAA) Fasern bei 120-140°C. Dies schließt die Beschichtung hitzeempfindlicher Substrate mit einem solchen System aus.

pH-responsive elektroversponnene Fasern wurden von Wang et al. beschrieben [144]. Die Autoren haben ein amphiphiles Triblockcopolymer aus P(MMA) und Poly[2-(diethylamino)ethylmethacrylat] hergestellt und elektroversponnen. Die Fasern mussten jedoch durch eine weitere Behandlung wasserunlöslich gemacht werden. Dies wurde durch eine spezielle Härtungsmethode in THF-Dampf, was eine Mikrophasenseparation induzierte, erreicht. Aufgrund der großen Oberfläche der elektroversponnenen Fasern zeigten diese im Vergleich zu analog hergestellten Filmen ein wesentlich schnelleres pH-responsives Verhalten.

Ein System bei dem P(4VP) an Cellulosefasern durch SI-ATRP aufgepfropft wurde, wird von Lindqvist et al. beschrieben [5]. Hier konnte durch Kontaktwinkelmessungen gezeigt werden, dass die P(4VP) funktionalisierten Cellulosefasern gegenüber sauren wässrigen Lösungen eine bessere Benetzung zeigen als gegenüber basischen Lösungen. Dieses System soll im Folgenden auf die in Abschnitt 4.1.5 hergestellten Fasern angewendet werden.

4.3.1 Polymerisation von P(4VP) an Makroinitiatorfasern

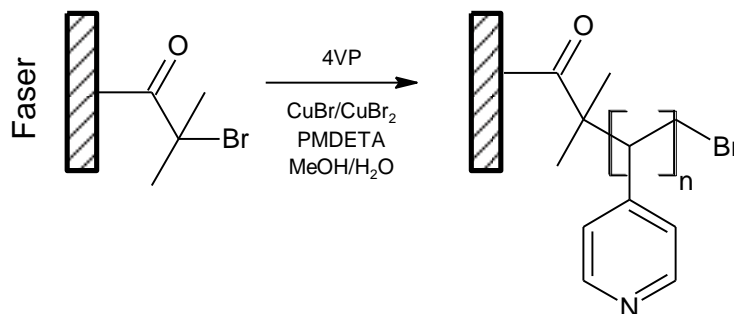


Abbildung 71: Polymerisation von 4-Vinylpyridin an Makroinitiatorfasern.

Zunächst musste ein passendes Lösungsmittelsystem für die Polymerisation mit 4-Vinylpyridin gefunden werden. Obwohl Methanol ein Nichtlösungsmittel für die eingesetzten Makroinitiatorfasern (MI) ist, geht die Faserstruktur bei Gemischen aus Methanol und 4-Vinylpyridin verloren und es kommt zur Agglomeration der Fasern.

Reines Wasser hingegen eignet sich auch nicht als Lösungsmittel, da das 4-Vinylpyridin hier nicht ausreichend genug löslich ist. Eine 1/1 Mischung aus Methanol und Wasser hat sich jedoch als gutes Mischungsverhältnis für die Polymerisation herausgestellt. Die Polymerisation wurde mit einem $\text{CuBr}/\text{CuBr}_2$ Katalysatorsystem für unterschiedliche Reaktionszeiten durchgeführt (Abbildung 71). Nach der Reaktion wurden die Fasern ($\text{P(4VP)}@\text{MI}$) durch ATR-IR-Spektroskopie sowie Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Proben wurden nach der Reaktion mit Methanol und Wasser gewaschen um Monomerreste und den Katalysator zu entfernen. Hier war jedoch zu beobachten, dass die Fasern noch eine leichte Grünfärbung nach der Reaktion aufwiesen. Dies ist auf Reste von Kupfer zurückzuführen, die nach der Reaktion durch das Poly(4-vinylpyridin) koordiniert sind. Durch Waschen mit HCl -saurem Wasser ($\text{pH} \leq 2$) konnten Katalysatorreste aus dem Material entfernt werden (Abbildung 72). Hierdurch werden die Pyridinringe protoniert und das Kupfer kann ausgewaschen werden.

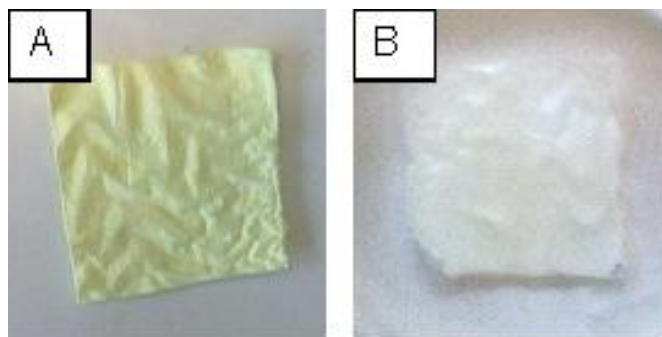


Abbildung 72: (A) Fasermatte nach Pfropfung mit Poly(4-vinylpyridin) und (B) Fasermatte nach Pfropfung mit Poly(4-vinylpyridin) und anschließendem Waschen mit angesäuertem Wasser (pH 2).

Die Veränderung der Fasermorphologie und Faserdicke wurde durch Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Um auszuschließen dass Diffusionsprozesse im Inneren der Fasermatte eine Rolle spielen, wurden Si-Wafer (1x1 cm) mit einer dünnen Schicht Fasern besponnen und dann für unterschiedlich lange Zeiten mit P(4VP) gepfropft. Diese Fasern sind in Abbildung 73 zu sehen.

Sehr deutlich ist zu erkennen, dass die Fasern mit steigender Reaktionszeit immer dicker werden. Die Faserstruktur bleibt jedoch auch bei Reaktionszeiten über 15 min erhalten. Der Faserdurchmesser steigt von ca. 400 nm auf über 3 Mikrometer und bleibt

dann konstant (Abbildung 73). Diese sehr hohen Faserdurchmesser können dadurch erklärt werden, dass das Monomer teilweise auch in innere Schichten der Faser diffundiert und zusätzlich auch dort eine Polymerisation induziert.

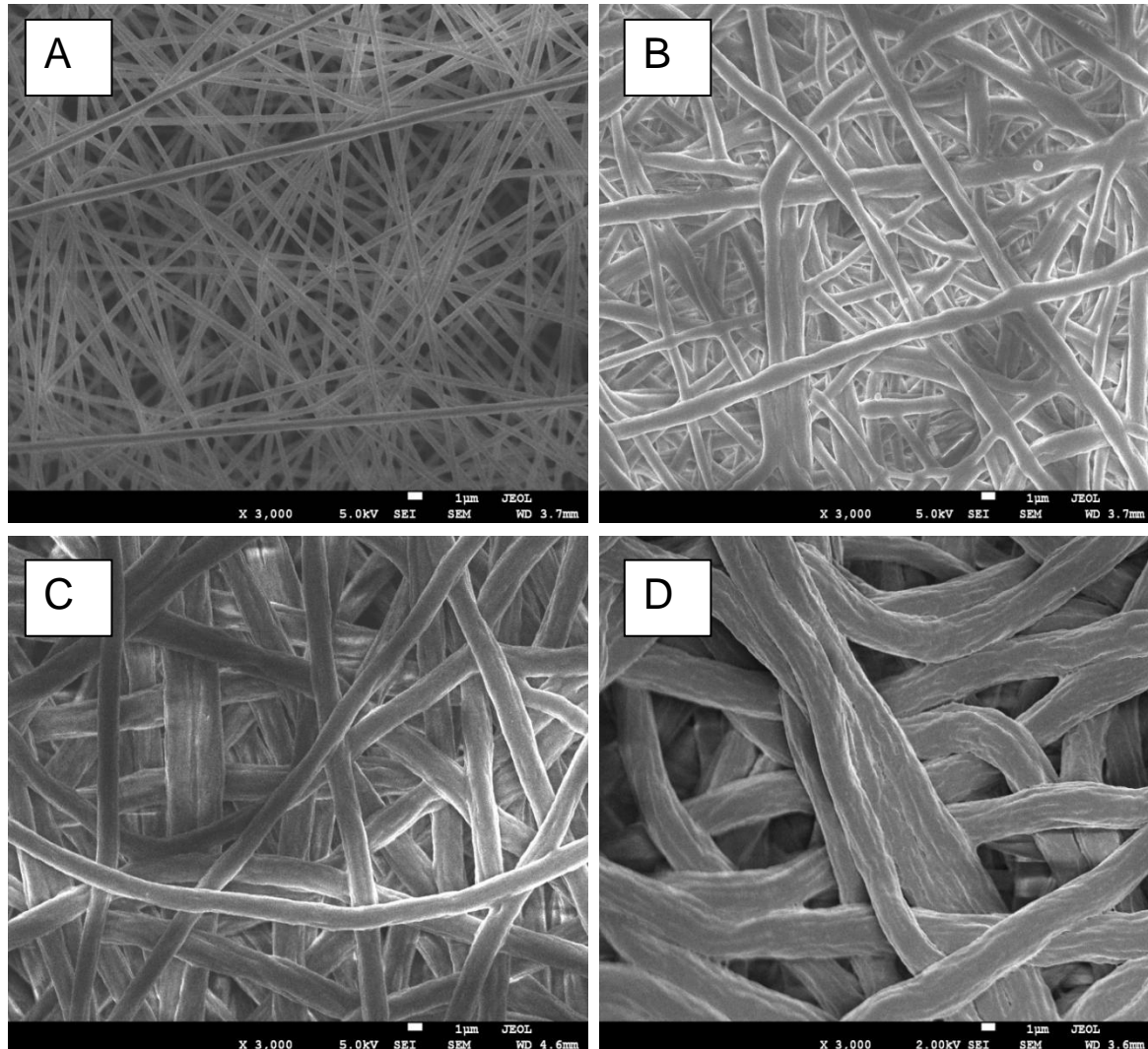


Abbildung 73: REM Aufnahmen von (A) unbehandelten Fasern aus P(MMA-ran-BIBM) (MI), (B) nach 60 sec Pfropfung mit P(4VP), (C) nach 120 sec. Pfropfung mit P(4VP), (D) nach 300 sec Pfropfung mit P(4VP).

Durch quantitative ATR-IR-Spektroskopie konnte ebenfalls verfolgt werden dass der Gehalt an Poly(4-vinylpyridin) im Verlauf der Reaktion steigt (Abbildung 74). Dies ist ebenfalls leicht ersichtlich aus der ATR-IR Überlagerung in

Abbildung 75. Die Carbonylbande bei ca. 1700 cm^{-1} , die dem Makroinitiator zugeordnet werden kann, verschwindet mit steigender Reaktionszeit, während Banden wie bei 1600 cm^{-1} , die dem Poly(4-vinylpyridin) zugeordnet werden können, im Reaktionsverlauf zunehmen.

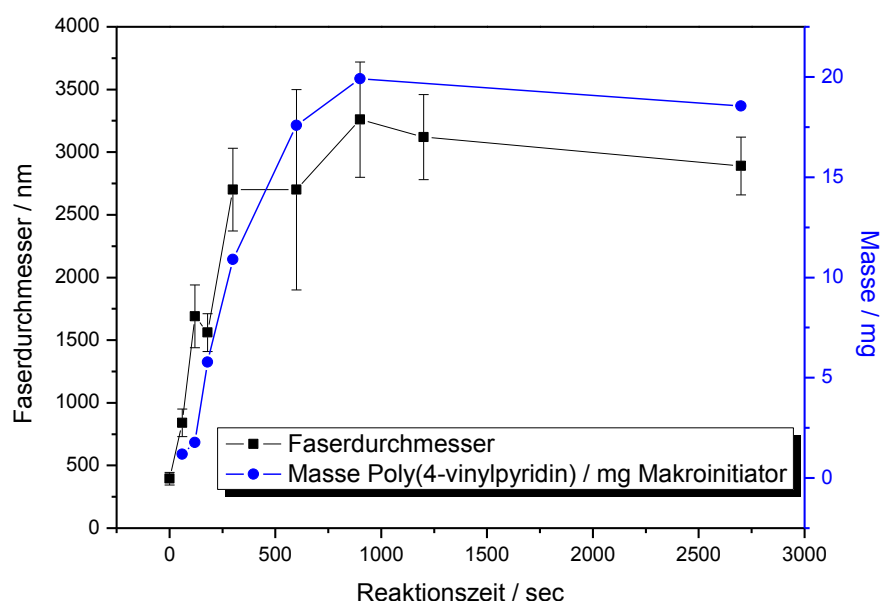


Abbildung 74: Faserdurchmesser und aufgepfropfte Menge an Poly(4-vinylpyridin) (aus quantitativen ATR-IR Messungen) gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

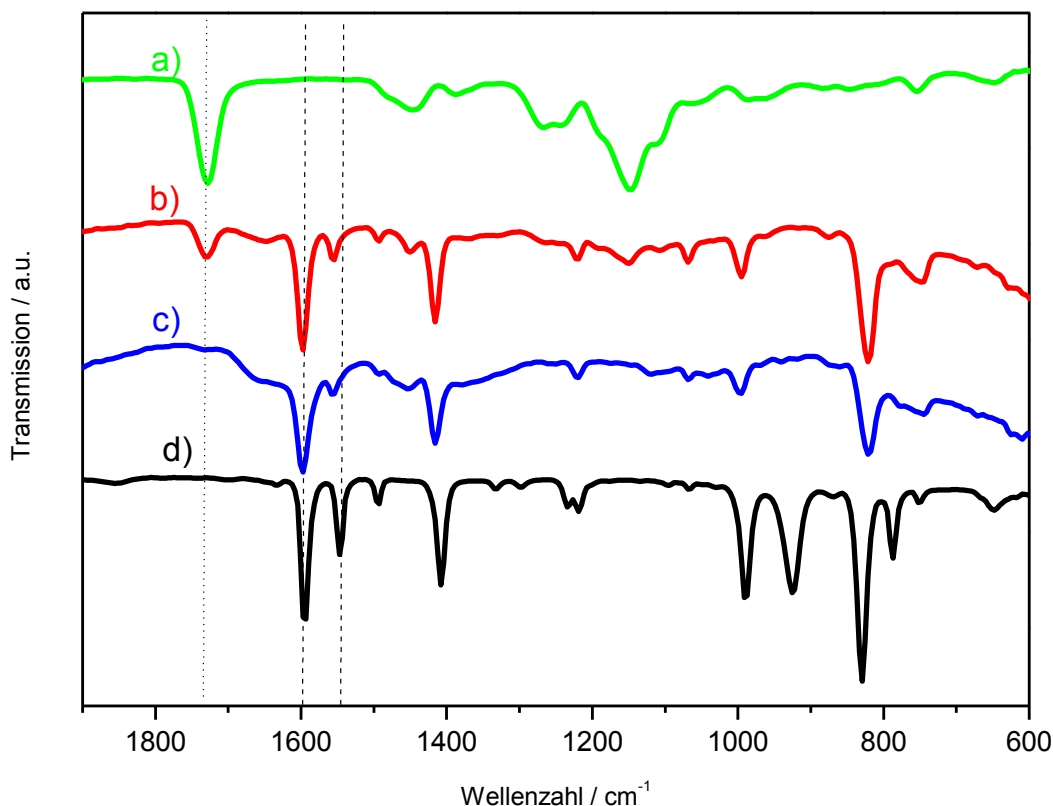


Abbildung 75: ATR-IR Spektren von (a) unbehandelten Makroinitiatorfasern, (b) Fasern nach 2 min Pfropfen mit P(4VP), (c) nach 45 min Pfropfen mit P(4VP) und (d) kommerzielles P(4VP).

Die in Abbildung 74 gezeigte maximale Menge an aufgepfropften P(4VP) beträgt ca. 18 mg pro mg Fasermaterial. Um dies gravimetrisch zu verifizieren, wurde eine größere und dickere Probe hergestellt. Hierbei wurde die Menge an Lösungsmittel und Monomer so angepasst, dass wieder die gesamte Fasermatte mit der Reaktionsmischung bedeckt war. Die Reaktion wurde dann für 15 min durchgeführt. Hier wurde gravimetrisch eine Menge von 12 mg aufgepfropften P(4VP) pro mg Fasermaterial festgestellt. Diese Abweichung ist wie erwartet durch Diffusionsprozesse bedingt die bei dünnen Proben keine Rolle spielen. Wie im Faserquerschnitt in Abbildung 76 (markierter Bereich) gezeigt, sind an der Oberfläche der Fasermembran wie auch bei den dünnen Faserschichten nach der Reaktion, sehr dicke Fasern zu sehen.

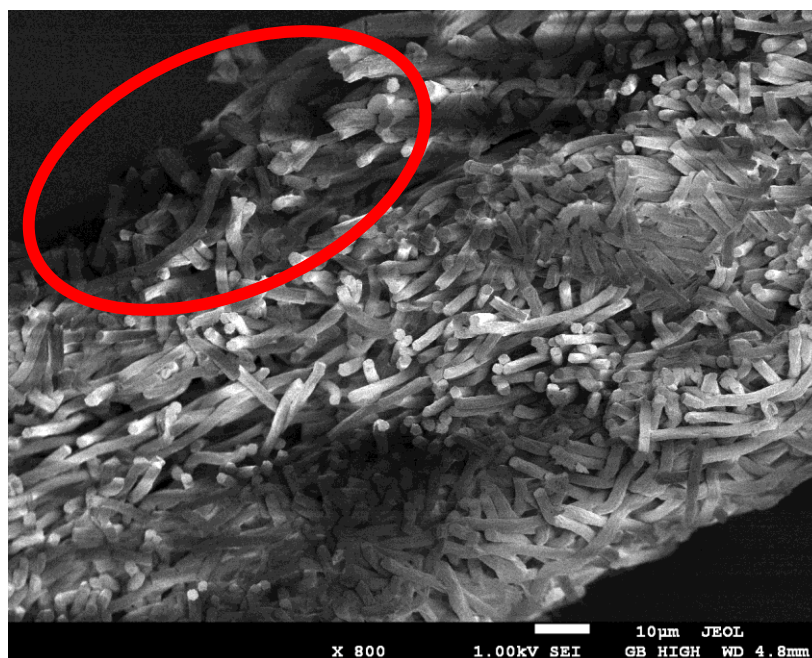


Abbildung 76: Faserquerschnitt einer dicken Fasermatte nach 15 min Pfropfen mit P(4VP).

Die dicken Faservliese wirken als Diffusionsbarriere und hindern das Monomer am Eindringen in tiefere Schichten. Die andere Seite des Faservlieses, welche während der Reaktion zur Kolbenwand ausgerichtet war zeigt keine dicken Fasern an der Oberfläche, da das Monomer nur von einer Seite in die Fasermatte eindringen konnte. Vergleicht man nun die Durchmesser der inneren Fasern, welche bei 2-2,5 µm liegen, mit der aufgepfropften Menge an P(4VP) (Abbildung 74) so erhält man eine Übereinstimmung mit dem gravimetrisch ermittelten Wert (ca. 12 mg P(4VP) pro mg Fasermaterial).

Die thermischen Eigenschaften der Fasern haben sich nach der Reaktion mit P(4VP) ebenfalls geändert. Abbildung 77 zeigt ein Thermogramm der Faservliese vor und nach 15 min Pfropfung mit 4-Vinylpyridin (P(4VP)@MI)). Während die Fasern vor der Reaktion zwei Abbaustufen besitzen, eine mit einem Maximum bei 303 °C und eine bei 406 °C, so besitzen die Fasern nach der Pfropfung mit P(4VP) nur noch eine Abbaustufe bei 368 °C.

Die DSC Kurven in Abbildung 78 zeigen dass nach der Propfung mit P(4VP) ein Glaspunkt bei 163 °C vorhanden ist. Der Glaspunkt des reinen Makroinitiators bei 94 °C

verschwindet nahezu komplett. Dies deutet darauf hin, dass auch Initiatorgruppen im Inneren der Faser zur Reaktion gekommen sind.

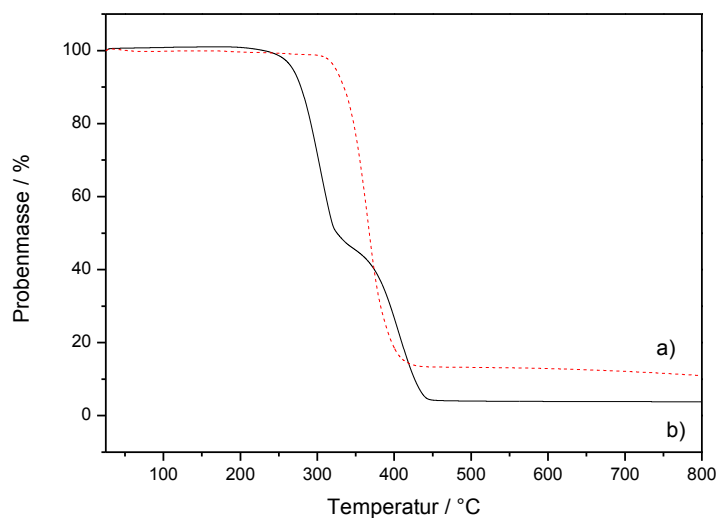


Abbildung 77: TGA von (a) P(MMA-*ran*-BPEM) Faservliesen und (b) P(4VP)@MI Faservliesen.

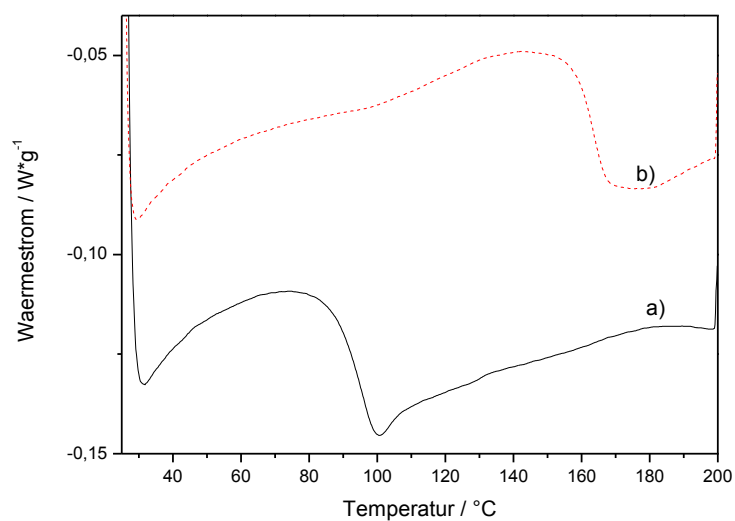


Abbildung 78: DSC von (a) P(MMA-*ran*-BPEM) Faservliesen und (b) P(4VP)@MI Faservliesen.

4.3.2 Tests auf pH-responsivität

Die in Kapitel 4.3.1 hergestellten Fasern wurden im Folgenden nun dahingehend untersucht werden, wie sich die Eigenschaften verändern, wenn sie mit Wasser unterschiedlichen pH-Wertes benetzt werden.

Eine Auswertung durch Kontaktwinkelmessungen war nicht möglich, da die Fasern unabhängig vom pH-Wert so hydrophil gewesen sind, dass kein stabiler Tropfen auf den Vliesen abgesetzt werden konnte. Beim Benetzen mit einer HCl-sauren, wässrigen Lösung dehnte sich das Faservlies jedoch signifikant aus. Diese Ausdehnung wurde im Folgenden untersucht. Die mit P(4VP) gepfropften P(MMA-*ran*-BPEM) Faservliese (P(4VP)@MI) wurden jeweils für 20 min in eine HCl-saure, bzw. eine NaOH basische wässrige Lösung eingetaucht. Die Größe der Faservliese ist im Folgenden analysiert worden (Abbildung 79).

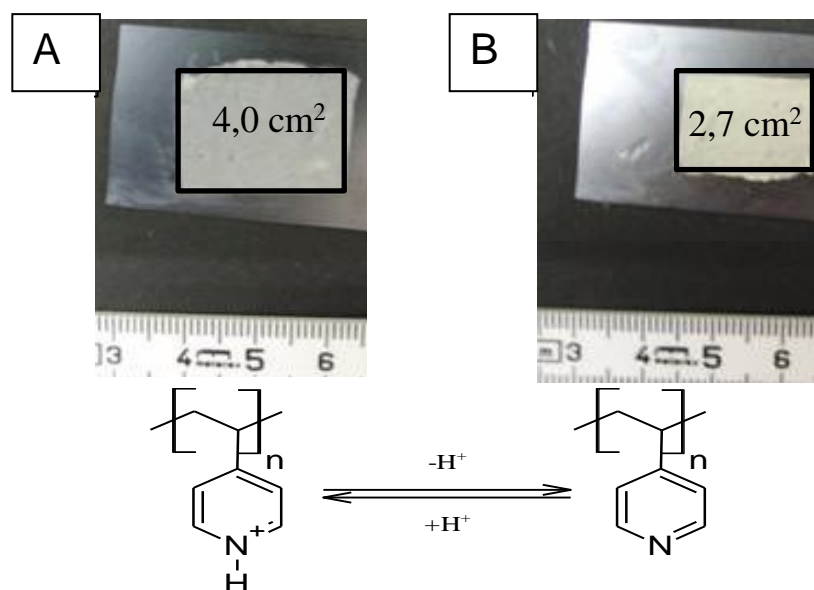


Abbildung 79: (A) P(4VP)@MI Faservlies nach Quellung in 2M HCl und (B) nach Schrumpfung in 2,8 M NaOH.

Der Grund für die Ausdehnung ist, dass im protonierten Stadium Wasser in die Fasern eingelagert wird. Dies führt zu einer Vergrößerung der Fasern bzw. der gesamten Fasermatte. Werden die Poly(4-vinylpyridin) Ketten nun durch eine Base deprotoniert,

kommt es zu einer Schrumpfung des Materials. Dieser Vorgang ist reversibel. In Tabelle 1 ist die prozentuale Ausdehnung und Schrumpfung bei konstanter Quellungszeit zu sehen.

Tabelle 1: Makroskopische Quellung und Schrumpfung von P(4VP)@MI Faservliesen bei Immersion in 2M HCl und 2,8 M NaOH.

Zyklus	Flächenquellung / -schrumpfung / %
1	+52
2	-53
3	+53

Es wurde ebenfalls untersucht, inwieweit der pH-Wert einen Einfluss auf die Quellung hat. Das Diagramm in Abbildung 80 zeigt, dass es ab einem pH-Wert kleiner als 2 zu einer massiven Quellung der Faservliese kommt. Bei pH-Werten ab 4 ist auch eine leichte Quellung beobachtet worden, diese lag jedoch nur bei ca. 10-15 %.

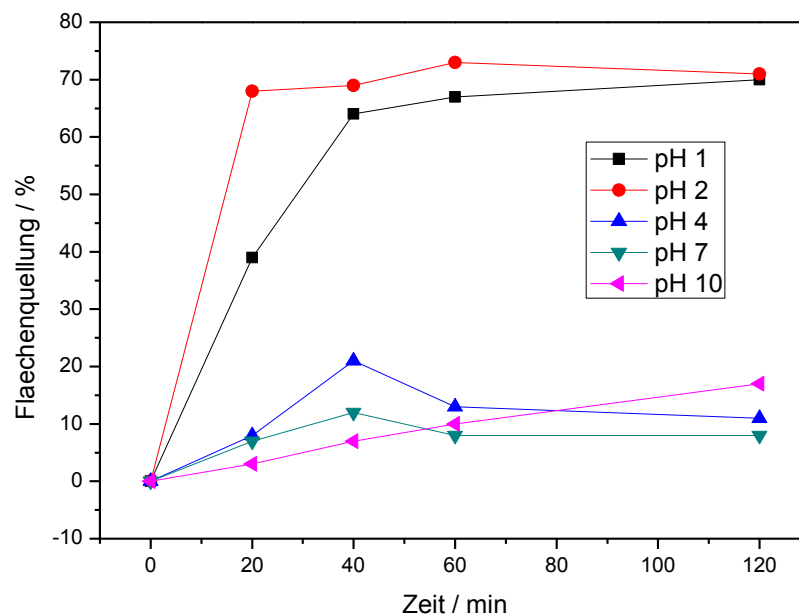


Abbildung 80: pH-abhängige Quellung von P(4VP)@MI Faservliesen.

Der zuvor beschriebene Vorgang der Protonierung und Deprotonierung der 4-Vinylpyridinketten kann auch IR-spektroskopisch beobachtet werden (Abbildung 81). Im unprotonierten Zustand befinden sich die Banden für die Pyridinring-Streckschwingung bei 1597, 1554 und 1416 cm^{-1} . Wird das Faservlies in eine saure Lösung getaucht, verschieben sich diese Banden zu höheren Wellenzahlen (1635, 1606 und 1504 cm^{-1}). Diese Banden sind charakteristisch für die Bildung von Pyridinium Gruppen. Taucht man das Faservlies danach wieder in eine basische Lösung, verschieben sich die Banden wieder zu niedrigeren Wellenzahlen.

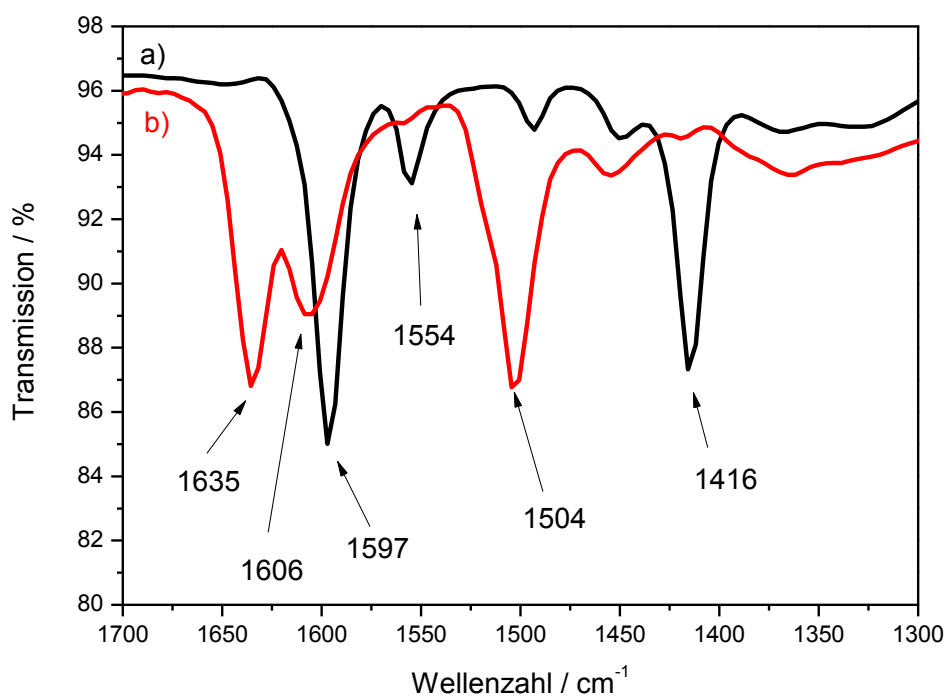


Abbildung 81: ATR-IR Spektren von einem (a) P(4VP)@MI Faservlies nach Deprotonierung und (b) nach Protonierung.

4.4 Herstellung antibakterieller Fasern

Konzept und Hypothese

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Herstellung antibakterieller Faservliese. Diese sollen einerseits durch eine Ausrüstung der P(4VP)@MI Fasern (aus Kapitel 5.3.1) mit Nanosilber und andererseits durch das Aufpolymerisieren von einem antibakteriellen Polymer P(DMAEMA) auf die Makroinitiatorfasern hergestellt werden. Die so erhaltenen Faservliese sollten dann im Falle der mit Nanosilber beschichteten Fasern durch austretende Silberionen antibakteriell wirken, im Falle der mit P(DMAEMA) beschichteten Fasern sollte die Oberfläche der Fasern selbst antibakteriell wirken.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von antibakteriellen Faservliesen ist die Beschichtung von negativ geladenen Fasern mit positiv geladenen, quarternisierten P(DMAEMA) haltigen Partikeln. Die Partikel sollen dabei durch ein simples „Dipcoating-Verfahren“ auf die Fasern aufgebracht werden. Coulomb-Wechselwirkungen lassen die Partikel somit auf den Fasern haften. Die Faservliese die hierfür verwendet werden sollten, wurden dabei von Frau Elisabeth Giebel aus der Arbeitsgruppe Greiner hergestellt. Die Zusammensetzung der Fasern besteht aus 5% Natriumstyrolsulfonat, 5% Benzophenonmethacrylat und 90% Butylacrylat. Das Natriumstyrolsulfonat soll dabei die Ladungen an der Oberfläche der Fasern erzeugen, um die positiv geladenen Partikel darauf abzuschneiden. Das Benzophenonmethacrylat dient als Photovernetzer und soll die Fasern stabilisieren, da diese über ein „Dispersionsspinnverfahren“ hergestellt worden sind.

Die Herstellung der positiv geladenen Partikel P(DMAEMA)@MIP wird in Abschnitt 4.6.2-4.6.3 erläutert. Das P(DMAEMA) ist dabei von der Oberfläche aus durch ATRP-Makroinitiatoren an vernetzte P(MMA)-haltige Nanopartikeln gepfropft worden.

Die antibakterielle Wirkung dieser Materialien soll anschließend mit *Escherichia coli* als Gram-negativem Testsystem untersucht werden.

4.4.1 Ausstattung P(4VP) gepfropfter Fasern mit Nanosilber

Die in Abschnitt 4.3.1 hergestellten Fasern sollten im Folgenden in ein antibakterielles Material überführt werden. Dazu wurde die hohe Affinität von Poly(4-vinylpyridin), Metallkomplexe mit Silber zu bilden, ausgenutzt. Das Silber sollte per Dipcoating in einer wässrigen Silberchloridlösung an die Oberfläche der Faser koordiniert werden und später durch Reduktion mit Natriumborhydrid zu elementarem Silber reduziert werden. Durch die Kolloid-stabilisierende Wirkung des Silbers bildeten sich Silbernanopartikel an der Oberfläche der Faser (Ag@P(4VP)@MI) (Abbildung 82).

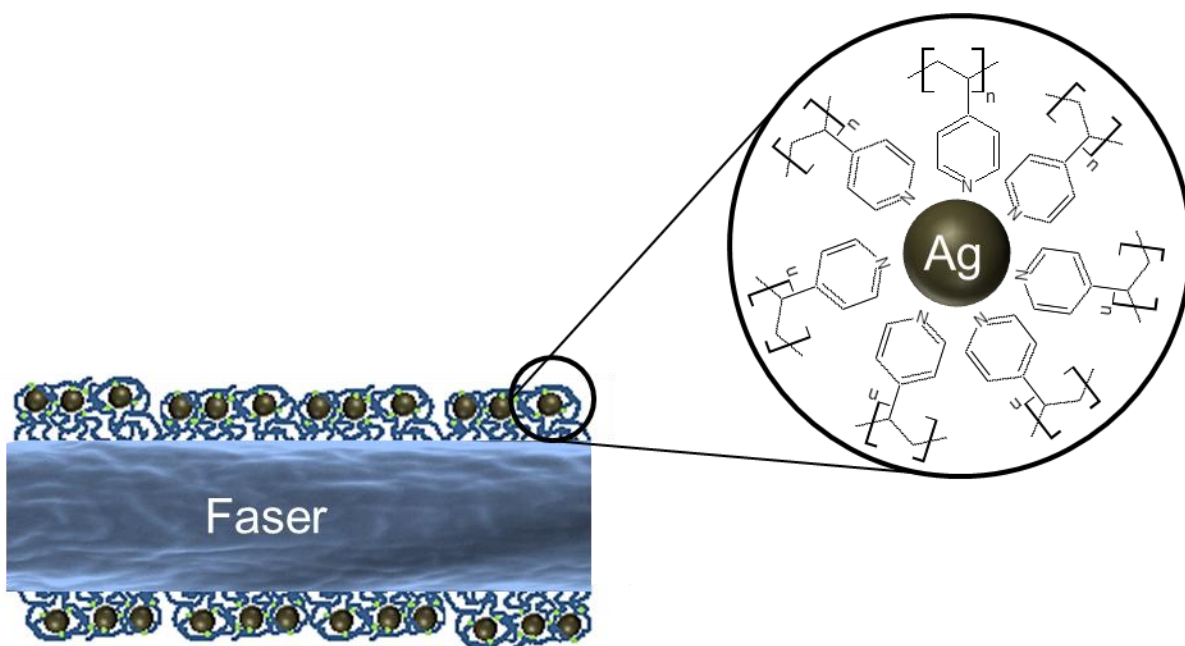


Abbildung 82: Schematische Darstellung zur Koordination von Silbernanopartikeln auf P(4VP)@MI Fasern (Ag@P(4VP)@MI).

Die Ag@P(4VP)@MI Faservliese können in wässriger Umgebung Silberionen absondern und somit ihre antibakterielle Wirkung entfalten. Im Gegensatz zu anderen Systemen, bei denen das Poly(4-vinylpyridin) direkt zu Fasern versponnen wird [65], bietet das hier dargestellte System den Vorteil, dass die Bandbreite der Anwendungsmöglichkeiten größer ist, da sich diese Fasern nicht in sauren, wässrigen Systemen auflösen.

Die hergestellten Fasern wurden zunächst in eine Silberchloridlösung eingetaucht um Silber an die Oberfläche der Fasern zu koordinieren. Anschließend wurde das Faservlies heraus genommen und mit entionisiertem Wasser gewaschen, um ungebundene Silberchloridreste abzuwaschen. Darauf folgend wurde das Faservlies in eine Natriumborhydridlösung gegeben um das koordinierte Silber zu Silbernanopartikeln zu reduzieren. Es war direkt bei Eintauchen des Faservlieses zu beobachten, wie an der Oberfläche des Faservlieses Gasblasen durch die Wasserstoffentwicklung während der Reduktion des Silberchlorids mit Natriumborhydrid entstanden. Ebenfalls war sofort eine bräunliche Verfärbung der Faservliese zu sehen (Abbildung 83).

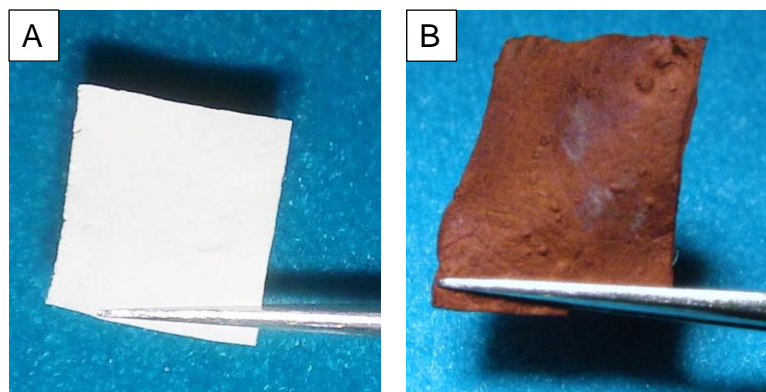


Abbildung 83: A) unbehandeltes P(4VP)@MI Faservlies, (B) P(4VP)@MI Faservlies nach Beschichtung mit Silbernanopartikeln (Ag@P(4VP)@MI).

Durch EDX-Messungen wurde bestätigt, dass sich nach der Reaktion Silber auf der Faser abgeschieden hat (Abbildung 84). Es sind die für Silber typischen fünf Maxima der K und L Linien zwischen 2 kV und 4 kV zu sehen [145].

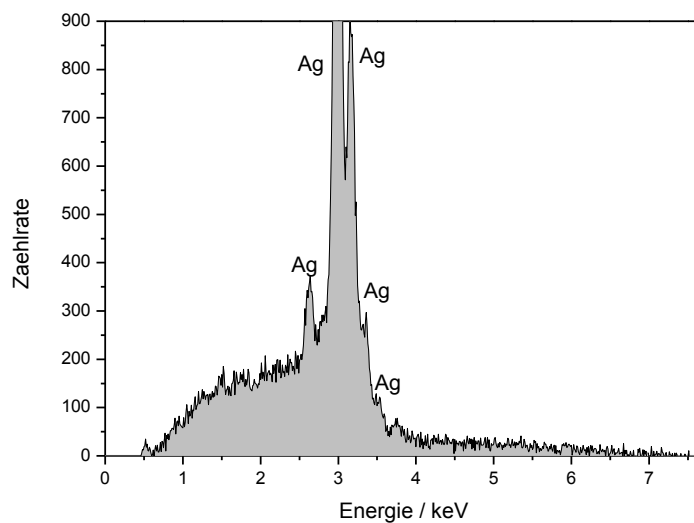


Abbildung 84: EDX-Spektrum von Ag@P(4VP)@MI Fasern.

Das UV-Vis Spektrum (Abbildung 85) zeigt Ag@P(4VP)@MI, Fasern die in Methanol dispergiert wurden. Deutlich ist die charakteristische Absorption der Plasmonenresonanz von den Silbernanopartikeln zu sehen.

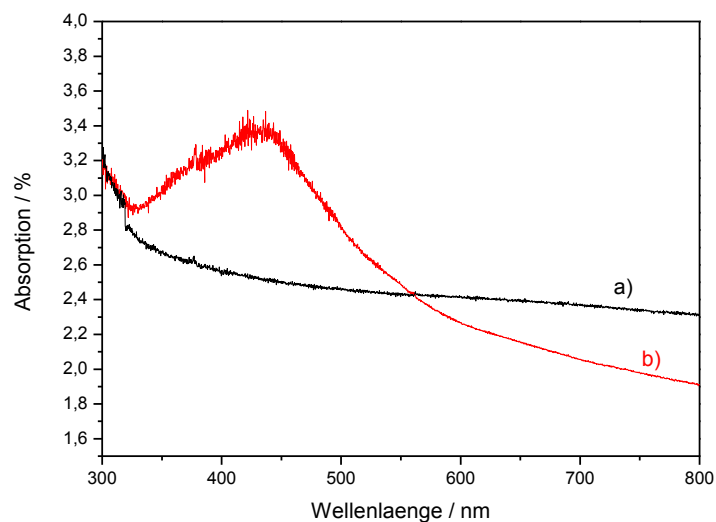


Abbildung 85: (a) UV-Vis Spektrum von PVP@MI Fasern dispergiert in Methanol, (b) UV-Vis Spektrum von Ag@PVP@MI Fasern dispergiert in Methanol.

In Abbildung 86 ist das RPD der Ag@P(4VP)@MI Fasern dargestellt. Es zeigt die für Nanosilber charakteristischen breiten, (111)- und (200)-Reflexe von kubisch flächenzentrierten kristallinem Silber [146].

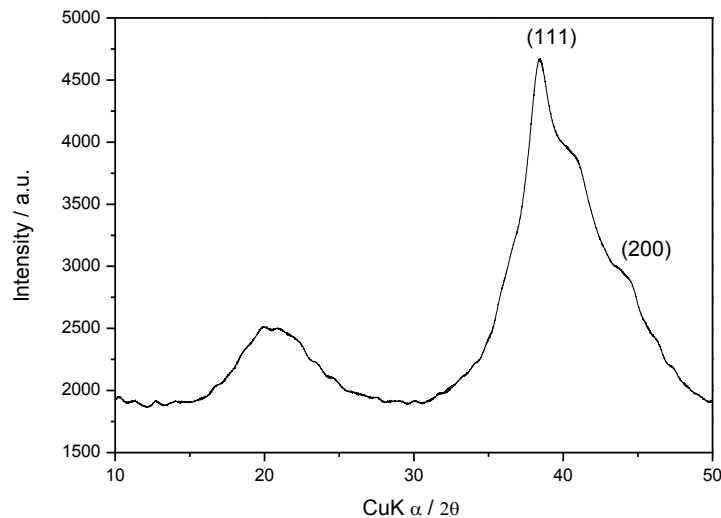


Abbildung 86: RPD von Ag@P(4VP)@MI Fasern.

Der Massengehalt des Silbers, welches auf die Oberfläche der Fasern aufgebracht wurde, ist durch TGA (Abbildung 87) und Elementaranalyse bestimmt worden. In beiden Fällen wurde ein Silbergehalt von 20% gefunden.

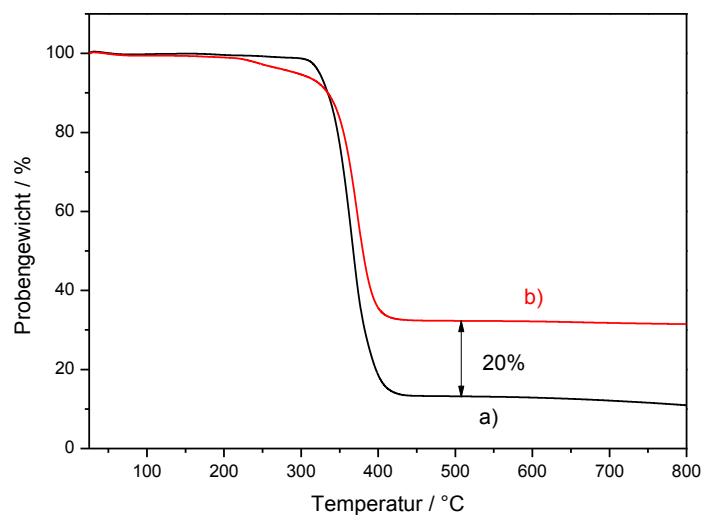


Abbildung 87: TGA von (a) P(4VP)@MI Fasern (b) Ag@P(4VP)@MI Fasern.

Die DSC in Abbildung 88 zeigt, dass der Glaspunkt der Fasern durch die Silberbeschichtung nicht verändert wird, da die Beschichtung nur an der Außenseite der Faser stattfindet und das Innere der Faser nicht beeinflusst wird.

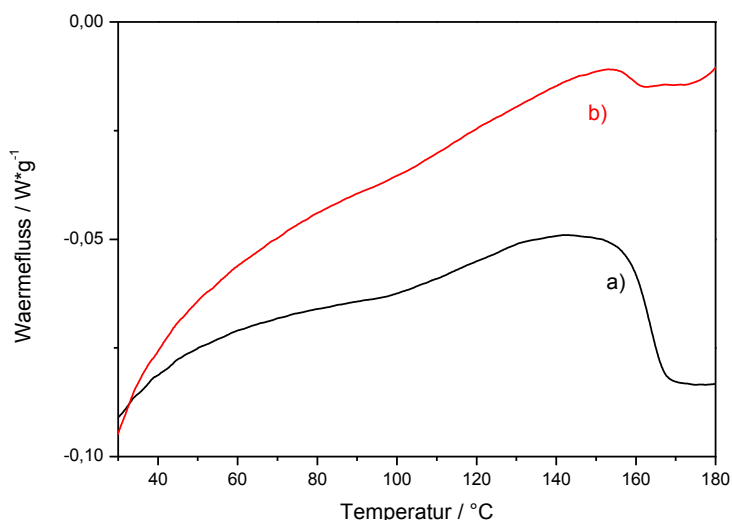


Abbildung 88: DSC von (a) P(4VP)@MI Faser und (b) Ag@P(4VP)@MI Fasern.

Die mit Silber beschichteten Fasern wurden ferner auch durch REM und TEM charakterisiert. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 89 zeigen, dass sich an der Oberfläche der Faser sphärische Partikel befinden. In Abbildung 89A sind die Partikel an der Oberfläche durch den hohen Z-Kontrast hell hervorgehoben. Eine Größenauswertung von 50 gemessenen Partikeln ist in Abbildung 92 zu sehen. Die Partikel besitzen im Durchschnitt eine Größe von 11 nm. In Abbildung 90 sind TEM-Aufnahmen der Fasern zu sehen. Durch den hohen Kontrast des Silbers sind die Partikel als dunkle Punkte in dem Bild zu sehen. Es ist ebenfalls zu beobachten, dass die Ränder der Faser wesentlich dunkler erscheinen als der Rest der Faser. Dies stützt die Hypothese, dass sich die Silbernanopartikel an der Oberfläche der Faser befinden. Die im TEM beobachteten Partikel sind mit 6-10 nm etwas kleiner als die im REM beobachteten Partikel. Dies liegt darin begründet, dass im TEM nur der Metallkern zu sehen ist und die Polymerhülle eines einzelnen Partikels nicht abgebildet werden kann. Bei sehr hohen Vergrößerungen können die Gitternetzebenen der Partikel dargestellt werden. Das Graustufenprofil eines solchen Partikels ist in Abbildung 91 zu sehen. Der

gemessene Abstand der Gitternetzebenen beträgt hier 0,236 nm. Dies entspricht auch den in der Literatur beschriebenen Werten für kubisch flächenzentriertes Silber [146].

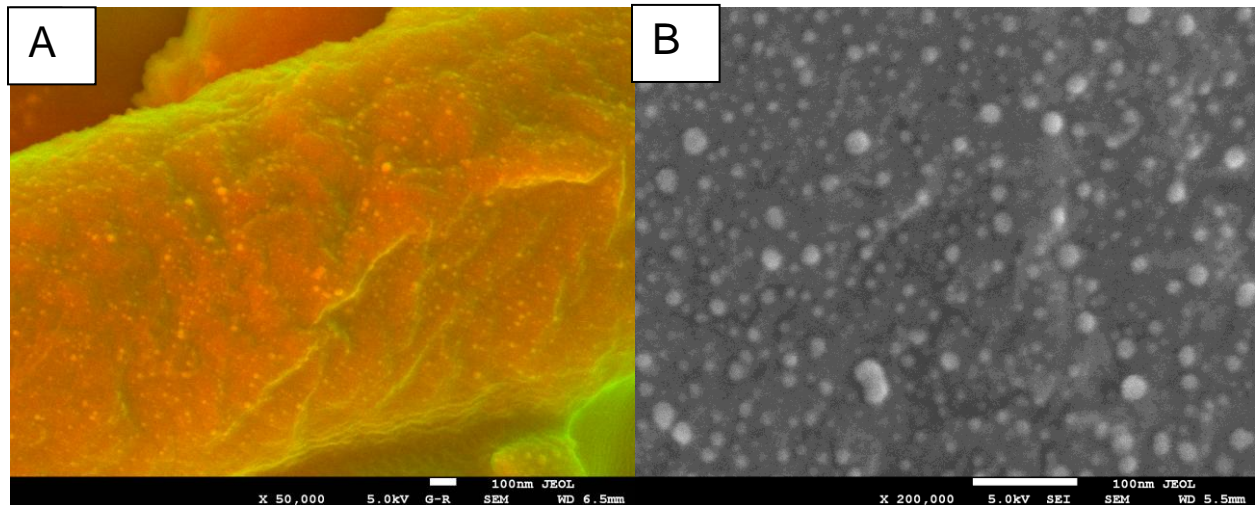


Abbildung 89: REM Aufnahmen von Ag@P(4VP)@MI Fasern.

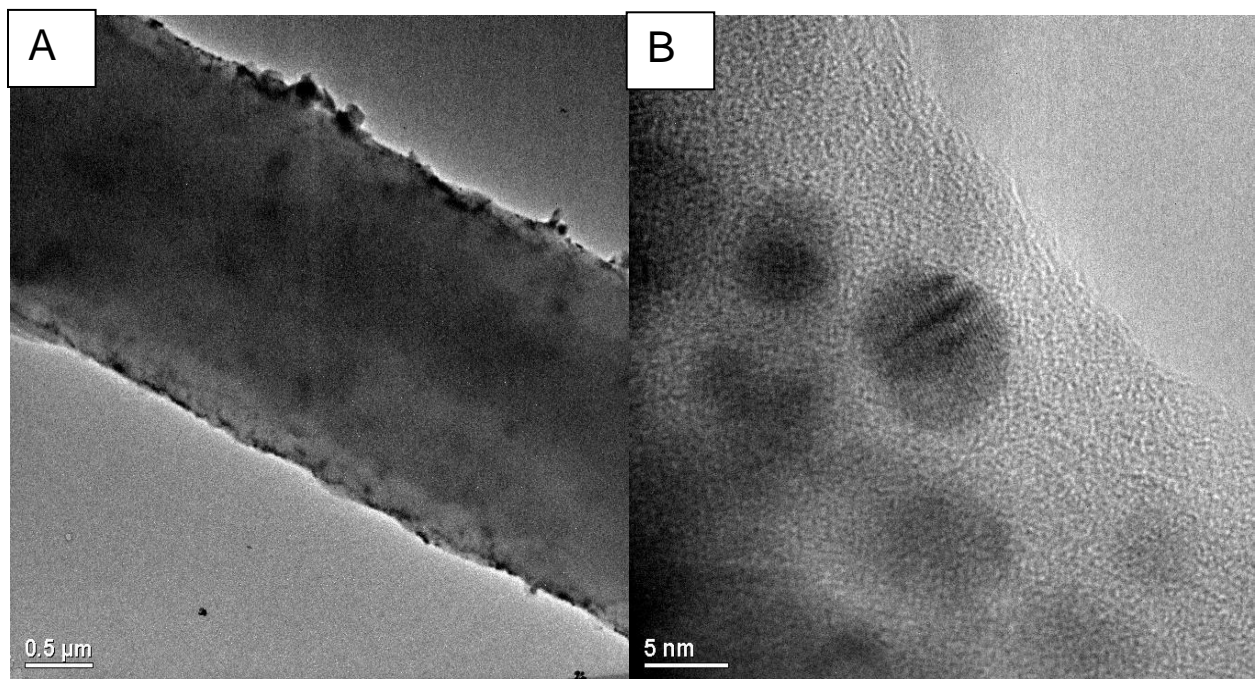


Abbildung 90: TEM Aufnahme von Ag@P(4VP)@MI Fasern.

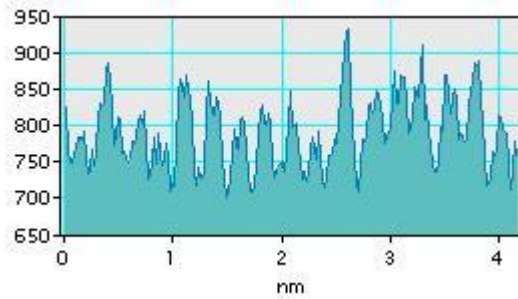


Abbildung 91: Graustufenprofil eines Silberpartikels an der Oberfläche von Ag@P(4VP)@MI Fasern.

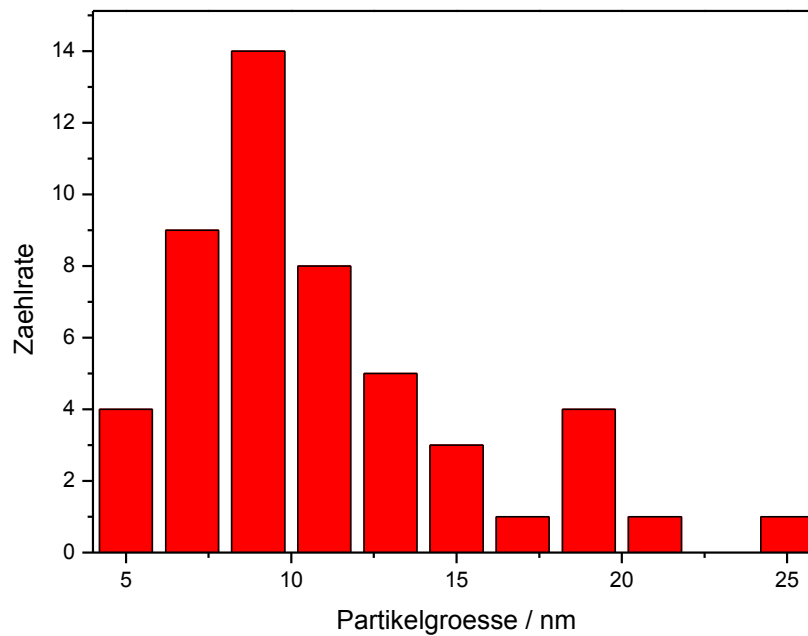


Abbildung 92: Größenverteilung der Silberpartikel an der Oberfläche der Fasern Ag@P(4VP)@MI. (Ermittelt durch REM)

4.4.2 Polymerisation von P(DMAEMA) an Makroinitiatorfasern

In diesem Abschnitt wird erörtert, wie aus den hergestellten Makroinitiatorfasern antibakterielle Faservliese, welche kein „Leaching“ (austretende antibakterielle Substanzen) aufweisen, hergestellt werden können.

Dazu wurde 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat (DMAEMA) auf die Fasern gepfropft (Abbildung 93). Dieses Polymer ist bereits für seine antibakterielle Wirkung bekannt und wurde vielfach zur antibakteriellen Ausrüstung von Oberflächen eingesetzt [18, 147]. Oftmals kann die antibakterielle Wirkung von P(DMAEMA) durch Quarternisierungen mit Alkylhalogeniden verbessert werden. Die Polymerisation wurde wie in den zuvor beschriebenen Reaktionen durch oberflächeninitiierte ATRP ausgelöst.

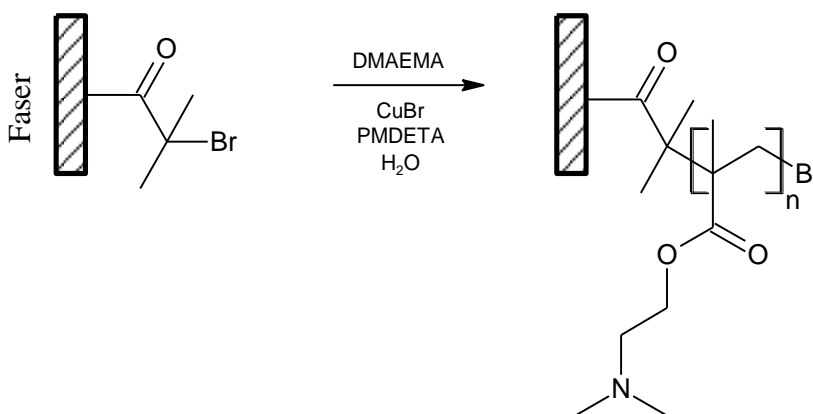


Abbildung 93: Polymerisation von P(DMAEMA) auf Makroinitiatorfasern.

Da das zu polymerisierende Monomer DMAEMA wasserlöslich ist, wurde die Polymerisation ähnlich wie bei NIPAm in Wasser durchgeführt. Wie auch bei den vorangegangenen Reaktionen nimmt der Durchmesser der Fasern im Verlauf der Reaktion zu (Abbildung 94). Die Fasermorphologie bleibt bei langen Reaktionen erhalten. Eine Auswertung der Faserdurchmesser (Abbildung 95) ergab, dass nach ca. 30 min Reaktion kein weiterer Zuwachs des Faserdurchmessers zu beobachten war.

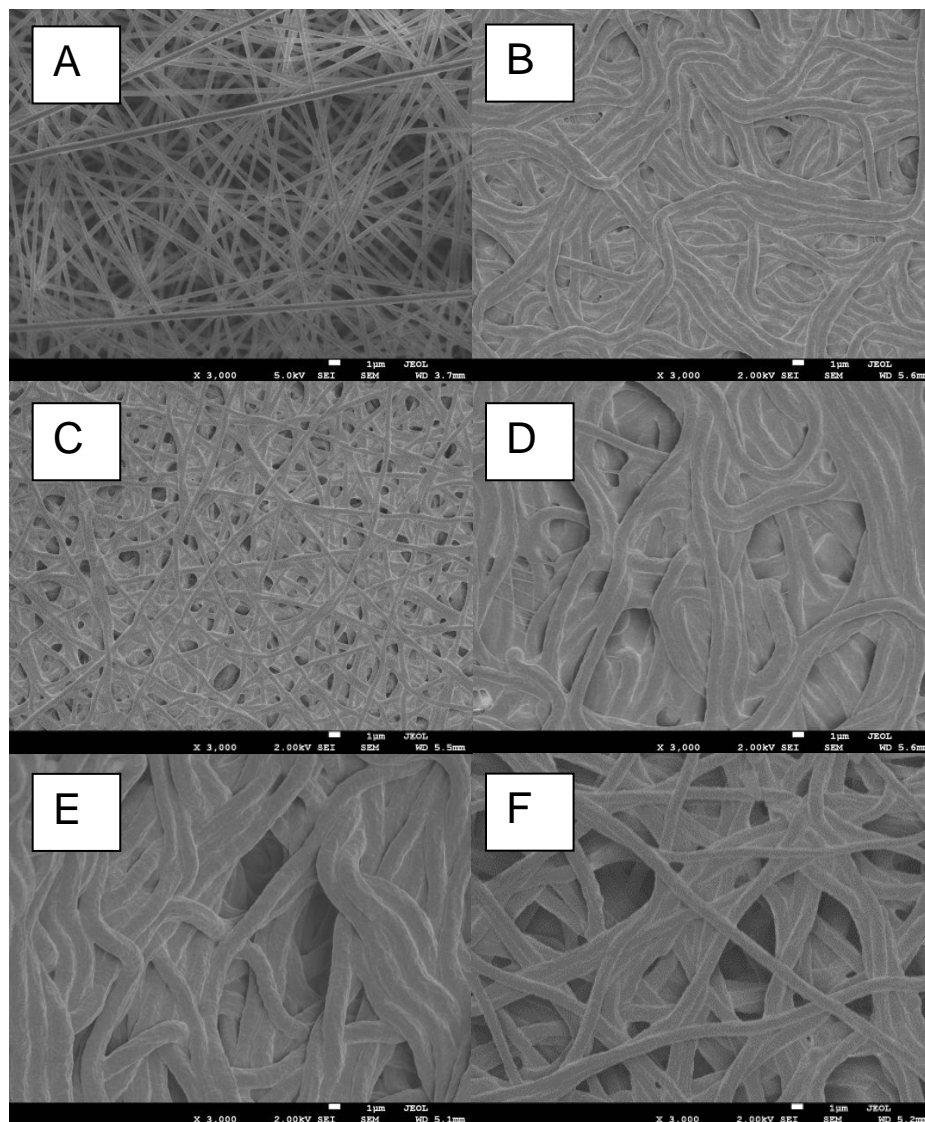


Abbildung 94: REM Aufnahmen von (A) Makroinitiatorfasern unbehandelt, (B) Makroinitiatorfasern nach 1 min Reaktion mit DMAEMA, (C) Makroinitiatorfasern nach 2 min Reaktion mit DMAEMA, (D) Makroinitiatorfasern nach 5 min Reaktion mit DMAEMA, (E) Makroinitiatorfasern nach 20 min Reaktion mit DMAEMA, (F) Makroinitiatorfasern nach 24 h Reaktion mit DMAEMA.

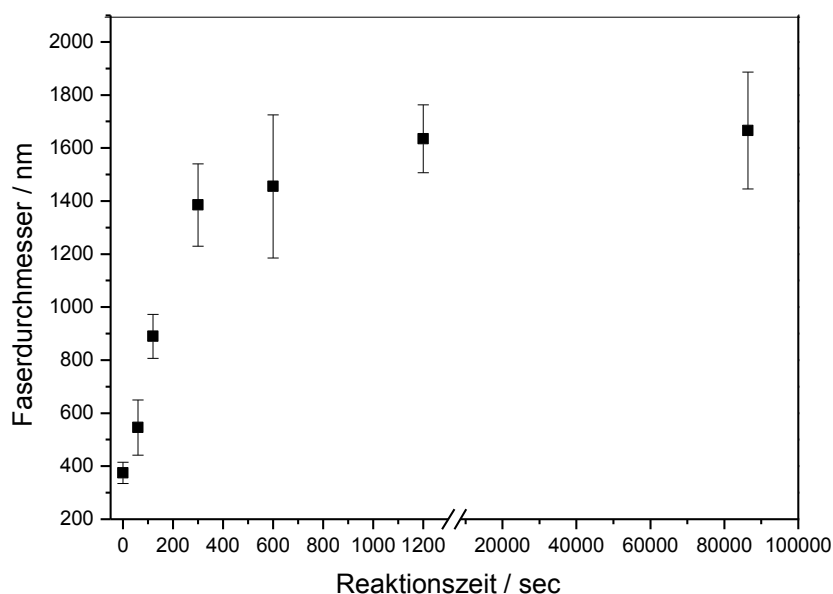


Abbildung 95: Auswertung Faserdurchmesser von Makroinitiatorfasern bei unterschiedlichen Reaktionszeiten mit DMAEMA.

Der Pfropfungsgrad beträgt nach 30 min 126 mg P(DMAEMA) pro mg Makroinitiatorfaser. Das ATR-IR-Spektrum (Abbildung 96) zeigt, dass die Faservliese nach der Reaktion (P(DMAEMA@MI)) bei 2820 cm^{-1} und 2769 cm^{-1} Banden die der C-H Streckschwingung von den Methylgruppen aus P(DMAEMA) aufweisen. Eine quantitative Bestimmung der aufgepfropften Masse via ATR-IR-Spektroskopie ist aufgrund der sich überlagernden Carbonylschwingungen in dem Makroinitiator und dem aufgepfropften P(DMAEMA) nicht möglich.

TGA Messungen (Abbildung 97) zeigen, dass die gepfropften P(DMAEMA)-Faservliese, wie auch der Makroinitiator zwei Abbaustufen besitzen. Diese sind jedoch leicht zu höheren Temperaturen verschoben. DSC Messungen ergaben einen von 94 °C auf 65 °C abgesenkten Glaspunkt.

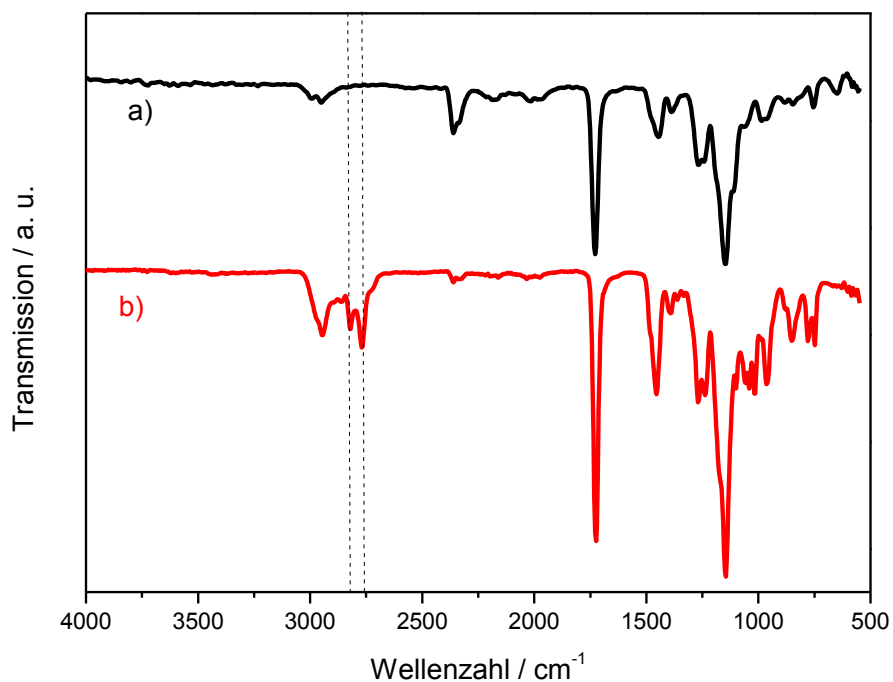


Abbildung 96: ATR-IR Spektrum von (a) unbehandelten Makroinitiatorfasern und (b) P(DMAEMA)@MI Fasern nach 30 min Reaktion mit DMAEMA.

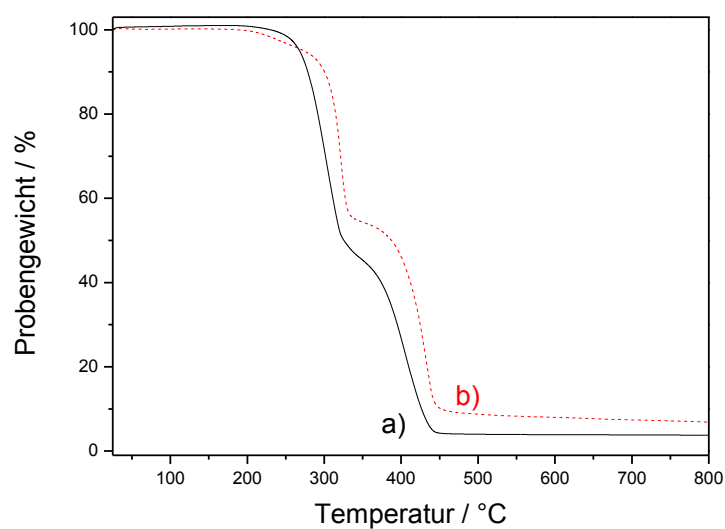


Abbildung 97: Thermogramm von (a) unbehandelten Makroinitiatorfasern und (b) P(DMAEMA)@MI Fasern nach 30 min Reaktion mit DMAEMA.

4.4.3 Quarternisierung von P(DMAEMA) gepfropften Fasern

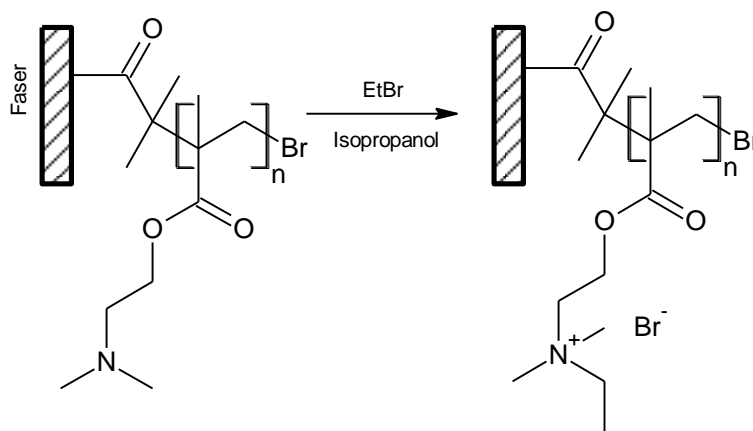


Abbildung 98: Quarternisierung von P(DMAEMA)@MI Fasern.

Die P(DMAEMA)@MI-Faservliese wurden mit Ethylbromid (EtBr) quarternisiert (Abbildung 98). Dies soll die Fasern zum einen hydrophiler machen und zum anderen positive Ladungen an der Faseroberfläche erzeugen. Dies kann unter Umständen zu einer verbesserten antibakteriellen Wirkung führen, da die Zellmembranen von Bakterien in der Regel negativ geladen sind. Die Quarternisierung wurde durch einfaches Eintauchen der Faservliese über Nacht in Ethylbromid erreicht. Die so erhaltenen Faservliese wurden anschließend getrocknet und durch SEM und ATR-IR-Spektroskopie untersucht.

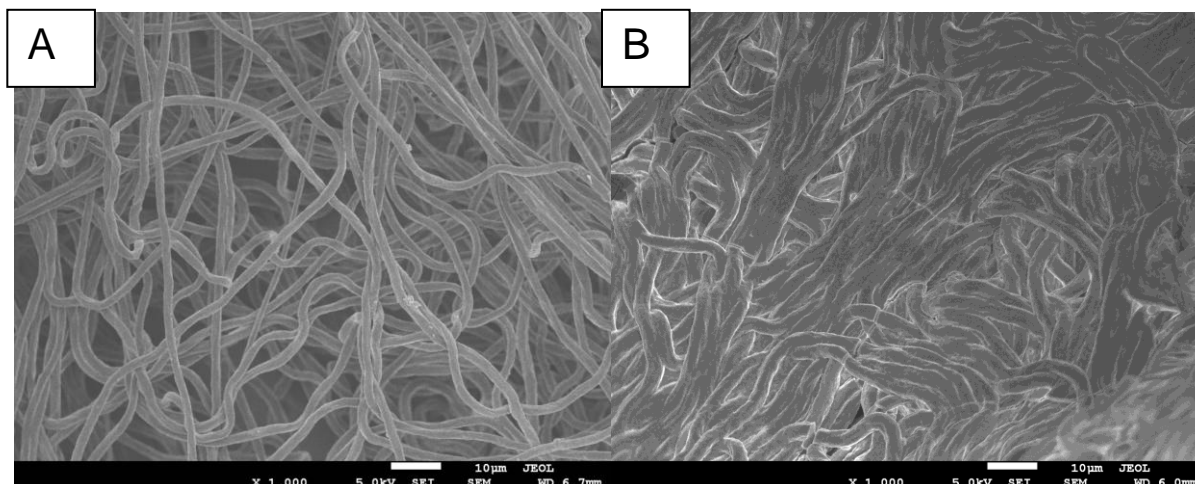


Abbildung 99: (A) P(DMAEMA)@MI Fasern vor Quarternisierung (B) P(DMAEMA)@MI nach Quarternisierung mit EtBr.

Abbildung 99 zeigt, dass der Faserdurchmesser nach der Quarternisierung sehr stark angestiegen ist. Der Durchmesser steigt von $1,8 \mu\text{m}$ auf $3,4 \mu\text{m}$. Dies ist auf eine Umorganisation der Polymerketten zurückzuführen. Aufgrund der Ladungen müssen sich die Ketten so organisieren, dass sie sich nicht so stark abstoßen, was zu einer größeren Raumerfüllung führt. Außerdem nehmen die Fasern durch die starke Hydrophilie sofort Wasser aus der Umgebungsluft auf.

Dies ist auch an der intensiven Wasserbande in dem IR-Spektrum in Abbildung 95 zu sehen. Das Spektrum zeigt des Weiteren, dass die Banden bei 2820 cm^{-1} und 2769 cm^{-1} für die CH-Streckschwingung der Methylgruppen im P(DMAEMA) komplett verschwunden sind. Dies bedeutet, dass die tertiären Stickstoffe in P(DMAEMA) quantitativ in quartäre Stickstoffe umgewandelt worden sind [148].

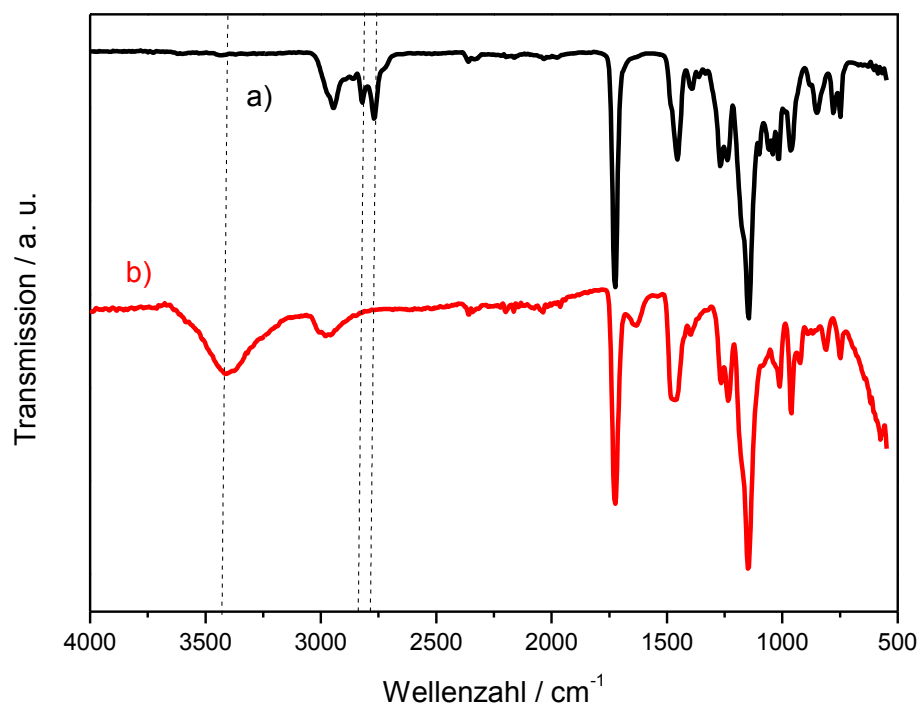


Abbildung 100: (A) P(DMAEMA)@MI Fasern vor Quarternisierung (B) nach Quarternisierung mit EtBr.

4.4.4 Beschichtung von anionischen elektroversponnenen Fasern mit kationischen Dispersionen

Eine weitere Möglichkeit der antibakteriellen Ausrüstung elektroversponnener Fasern ist die Beschichtung anionisch geladener Fasern mit kationischen DMAEMA-haltigen Dispersionen.

Die verwendeten anionischen Faservliese wurden von Elisabeth Giebel in der Arbeitsgruppe Greiner hergestellt. Die Fasern bestehen aus einem radikalisch polymerisierten Copolymer aus 90% Butylacrylat, 5% Benzophenonmethacrylat und 5% Natriumstyrolsulfonat (Abbildung 101).

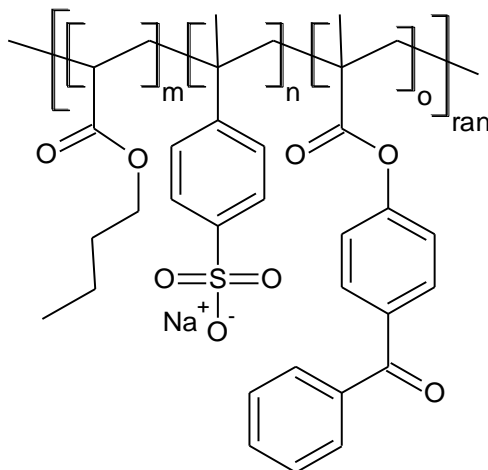


Abbildung 101: Chemische Struktur anionisch geladene elektroversponnene Fasern.

Das Copolymer wurde durch eine Emulsionspolymerisation hergestellt und dann durch Dispersionselektrospinnen zu Faservliesen verarbeitet. Das Verfahren des Dispersionselektrospinnens ist in Kapitel 4.5.2 näher erläutert.

Beim Eintauchen der Faservliese in kationische Dispersionen QP(DMAEMA) lassen sich die in der Dispersion enthaltenen Partikel an der Oberfläche der Fasern abscheiden. Die Herstellung der kationischen QP(DMAEMA)@MIP Partikel ist in Kapitel 4.6.3 erläutert. Der Prozess der Partikelabscheidung auf den Fasern ist in Abbildung 102 dargestellt.

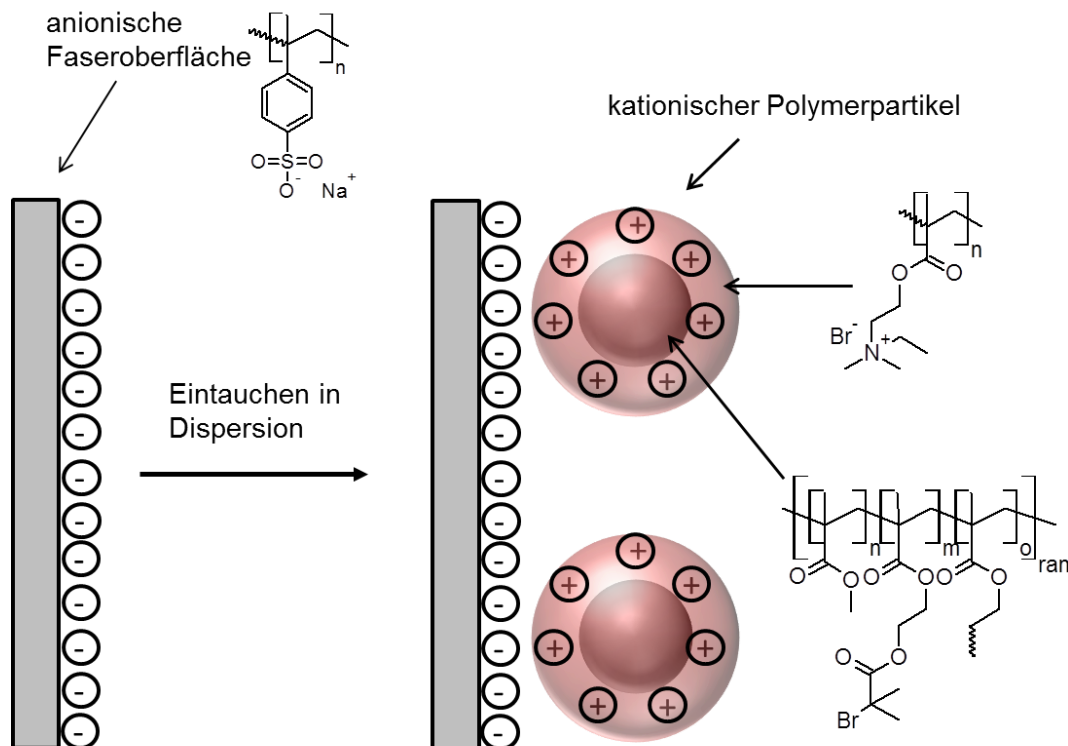


Abbildung 102: Abscheidung kationischer Partikel auf anionisch geladenen elektroverspinnenen Fasern.

Die Beschichtung der Faservliese erfolgte mit ca. 1x1 cm großen Stücken der anionischen Fasern in einer 0,5 % Dispersion der kationischen QP(DMAEMA)@MIP Partikel. Die Faservliese wurden über Nacht in der Dispersion stehen gelassen und am nächsten Tag mehrfach mit Wasser gespült. Um letzte Reste ungebundener Partikel zu entfernen wurden die Fasern für weitere 24h mit Wasser gespült.

IR-spektroskopische Untersuchungen (Abbildung 103) zeigen, dass keine neuen Banden in dem Spektrum der Fasern mit angebundenen Partikeln entstehen. Dies liegt an der Tatsache, dass alle IR-Aktiven Gruppen der Partikel schon in den Fasern vorhanden sind. Jedoch ist zu beobachten, dass die Wasserbande (3322 cm^{-1}) nach der Beschichtung mit den Partikeln zu etwas höheren Wellenzahlen (3367 cm^{-1}) verschoben ist. Die Wasserbande der reinen Partikel ist ebenfalls bei höheren Wellenzahlen zu sehen (3412 cm^{-1}).

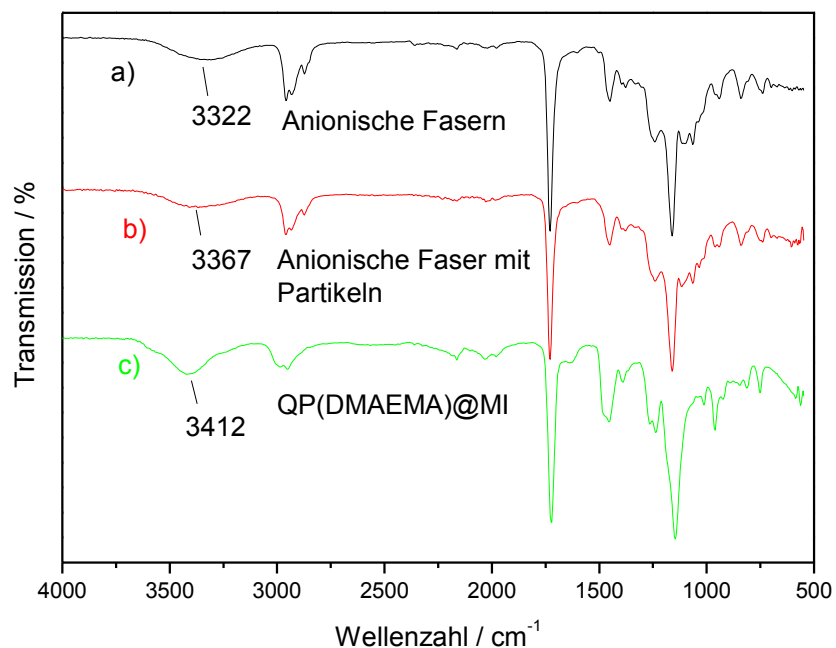


Abbildung 103: (a) Anionisches Faservlies, (b) anionisches Faservlies beschichtet mit QP(DMAEMA)-Partikeln, (c) QP(DMAEMA)-Partikel.

Um die auf der Oberfläche abgeschiedenen Partikel optisch sichtbar zu machen, wurde ein Farbstoff auf die beschichteten Fasern abgeschieden. Durch Eintauchen der beschichteten Fasern in eine wässrige Natriumfluoresceinlösung (Abbildung 104) kann der negativ geladene Farbstoff auf die kationisch geladene Außenseite der Partikel abgeschieden werden. Die Oberfläche der Fasern erscheint daher nach der Beschichtung gelb-orange (Abbildung 105). Bei Eintauchen einer Blindprobe, also eines anionischen Faservlieses ohne kationische Partikel, findet keine Abscheidung des Fluoresceins statt, sodass die Fasern farblos bleiben.

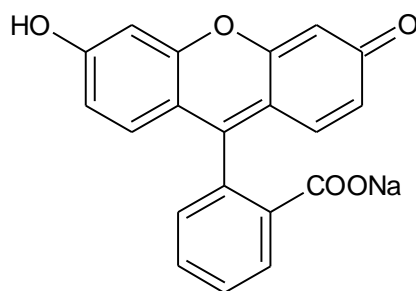


Abbildung 104: Natriumfluorescein.

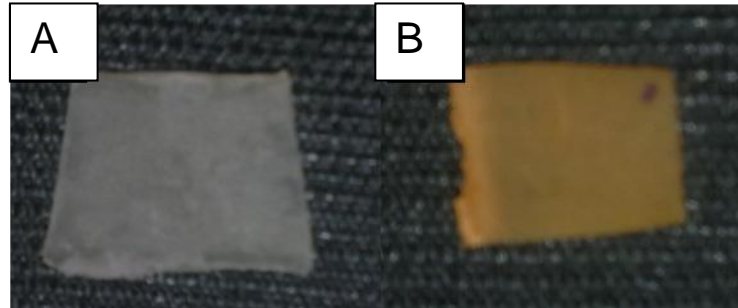


Abbildung 105: (A) Anionisches Faservlies, (B) QP(DMAEMA) beschichtetes Faservlies, eingefärbt mit Fluorescein.

Auf den REM Aufnahmen in Abbildung 106 sind die Partikel auf der Oberfläche der Fasern zu sehen. Sie sind zufällig angeordnet und bedecken große Teile der Faseroberfläche. Jedoch sind die Fasern nicht vollständig bedeckt. Dies könnte durch den geringen Anteil von Styrolsulfonat in den Fasern verursacht worden sein. Somit wäre nicht die gesamte Oberfläche mit negativ geladenen Sulfonatgruppen belegt.

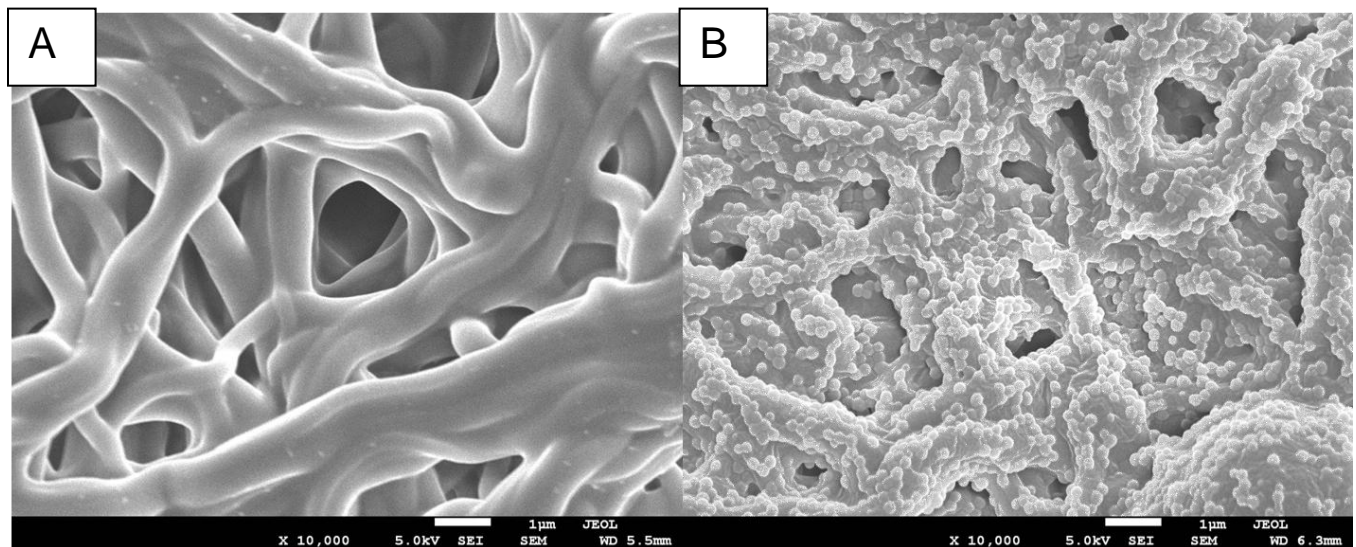


Abbildung 106: REM Aufnahmen eines (A) anionisch geladenen Faservlieses und (B) eines QP(DMAEMA) beschichteten anionischen Faservlieses.

4.4.5 Antibakterielle Wirkung modifizierter elektroversponnener Faservliese

Antibakterielle Wirkung von Ag@P(4VP)@MI Faservliesen

Die in Abschnitt 4.4.1-4.4.3 hergestellten Faservliese wurden hier auf ihre antibakterielle Wirkung getestet.

Die Proben wurden auf eine mit *E. Coli* Bakterien besiedelte Agarplatte gelegt und für 24 h bei 37 °C inkubiert. Treten Substanzen mit antibakterieller Wirkung aus der Probe aus, so kommt es zu einer sogenannten Hemmhofbildung. Hier sind rings um die Probe alle Bakterien getötet.

Dies ist in Abbildung 107 zu sehen. Rings um die mit Nanosilber beschichtete Probe ist ein Hemmhof erkennbar. Die Referenzprobe ohne Nanosilber zeigt hingegen keine Hemmhofbildung. Um auszuschließen, dass sich die Bakterien nicht in den Faservliesen ansammeln, wurden die Proben mit Pufferlösung ausgeschüttelt und anschließend ausplattiert. In Abbildung 106 sind hundertfach verdünnte Proben der Pufferwaschung ausplattiert und inkubiert worden. Die Referenzprobe zeigt, dass die komplette Agarplatte mit Bakterien überwachsen ist. Die Silberprobe hingegen zeigt nur einzelne Kolonien. Eine Auszählung der Kolonien bestätigt, dass 99,99% der Bakterien in der mit Silber beschichteten Probe getötet worden sind.

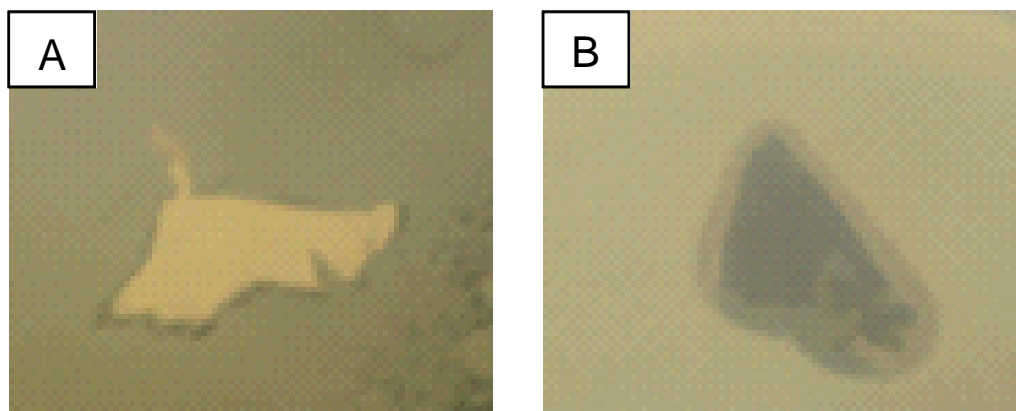


Abbildung 107: Kirby-Bauer-Test von (A) P(4VP)@MI und (B) Ag@P(4VP)@MI.

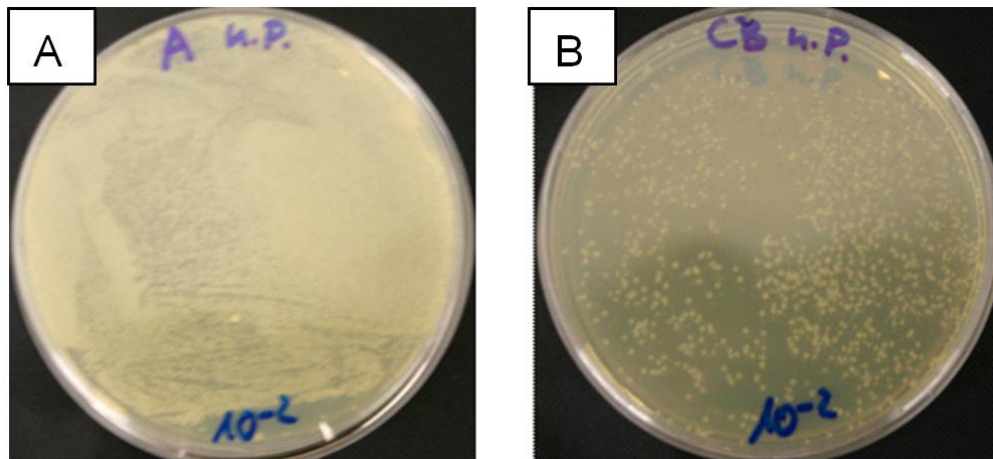


Abbildung 108: Ausplattierung einer 100-fachen Verdünnung einer Pufferwaschung von mit *E. Coli* kontaminierten (A) P(4VP)@MI-Fasern und (B) Ag@P(4VP)@MI.

Antibakterielle Wirkung von P(DMAEMA)@MI und QP(DMAEMA)@MI Faservliesen

Die Proben, die mit P(DMAEMA) gepfropft worden sind (Abbildung 109) zeigen im Vergleich zu den mit Silber beschichteten Proben keine Hemmhofbildung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass keine bakteriziden Substanzen austreten. Nach dem Entfernen des Faservlieses von der Agarplatte kann beobachtet werden, dass sich keine Bakterien unter der Probe angesiedelt haben.

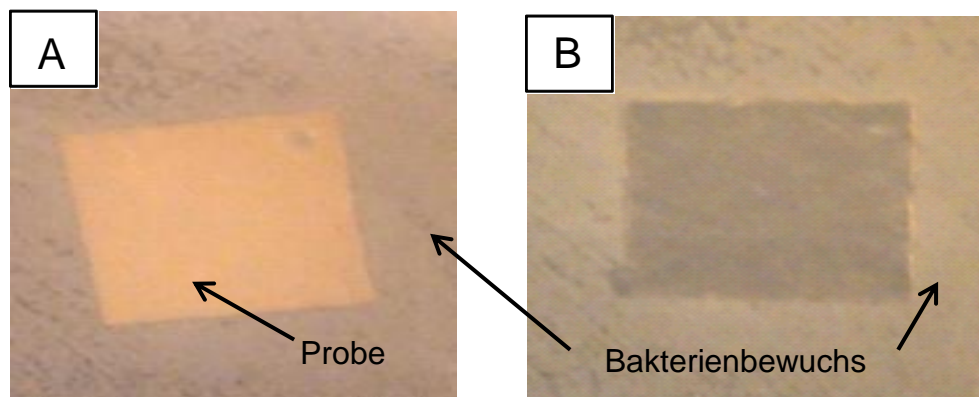


Abbildung 109: (A) Agarplatte mit P(DMAEMA)@MI Faservlies nach Inkubation für 24 h mit *E. Coli*, (B) Agarplatte nach Entfernung der Probe.

Wie auch bei den mit Silber beschichteten Proben wurden Pufferwaschungen der kontaminierten Proben angefertigt. Die Auszählung der Bakterienkolonien ergab, dass eine antibakterielle Wirkung von bis zu 99,99% erreicht werden kann. Dies schien unabhängig von der Quarternisierung der Proben zu sein. Die unquarternisierten Proben zeigten ähnlich gute oder sogar bessere antibakterielle Eigenschaften im Vergleich mit den quarternisierten Proben.

Des Weiteren wurde, wie Tabelle 2 verdeutlicht, schon nach sehr kurzer Pfropfungszeit mit P(DMAEMA) eine antibakterielle Wirkung erzielt.

Tabelle 2: Bakterienreduktion nach 24 h bei verschiedenen Pfropfungszeiten mit P(DMAEMA) vor und nach Quarternisierung.

Probe	Bakterienreduktion / %
2 min gepfropft	92
2 min gepfropft - quarternisiert	93
5 min gepfropft	100
5 min gepfropft - quarternisiert	96

Letztendlich wurde auch die Zeit, welche die Proben brauchen um ihre antibakterielle Wirkung zu entwickeln, untersucht. Abbildung 110 zeigt, dass die mit Silber beschichtete Probe anfänglich keine antibakterielle Wirkung zeigt. Diese setzt erst nach ca. 180 Minuten ein, da zunächst Silberionen aus der Oberfläche austreten müssen. Die mit P(DMAEMA) beschichteten Proben zeigen sowohl unquarternisiert als auch mit Quarternisierung von Beginn an eine antibakterielle Wirkung.

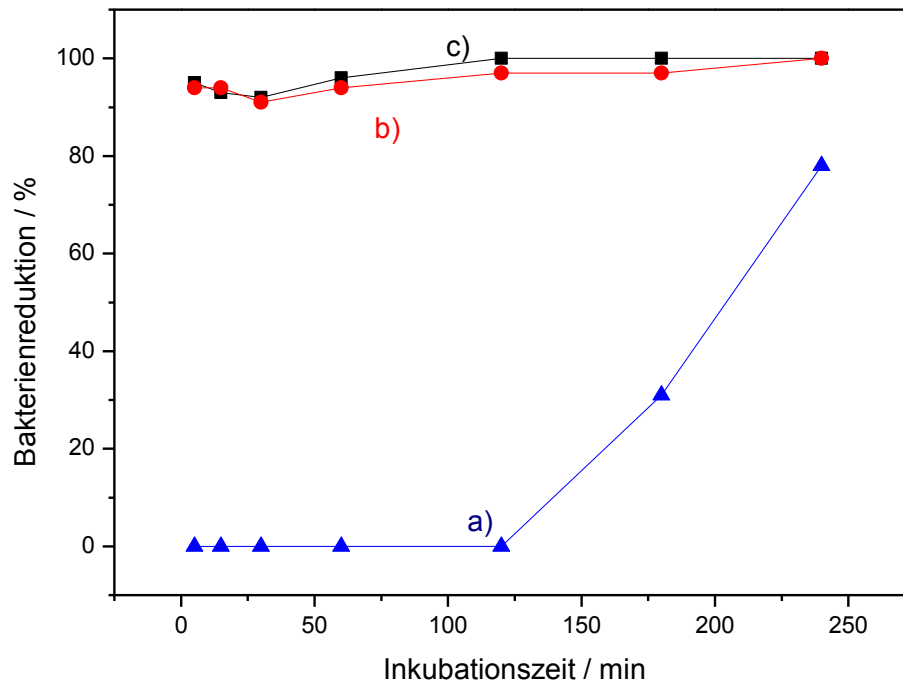


Abbildung 110: Zeitabhängige antibakterielle Wirkung von (a) Ag@P(4VP)@MI, (b) P(DMAEMA)@MI und (c) QP(DMAEMA)@MI.

Antibakterielle Wirkung von anionischen Faservliesen, die mit kationischen QP(DMAEMA) Partikeln beschichtet wurden

Die mit kationischen Partikeln beschichteten Faservliese zeigen ebenfalls eine antibakterielle Aktivität. Sie ist mit 74% Bakterienreduktion nach 24 h etwas geringer als die der anderen getesteten Proben. Diese verringerte Aktivität kann durch die unvollständige Bedeckung der Faseroberfläche verursacht worden sein.

Wie bei den anderen QP(DMAEMA) Proben tritt kein bakterizides Material aus den Fasern aus. Die Bildung eines Hemmhofes wird nicht beobachtet, nur Bakterien, die in direktem Kontakt mit dem Fasermaterial sind, werden abgetötet.

4.5 Funktionale elektroverspinnene Fasern aus wässrigen Systemen

Konzept und Hypothese

Hier wurde das Konzept elektroverspinnbarer Makroinitiatorfasern auf Spinnlösungen, welche sich aus wässrigen Systemen verarbeiten lassen, übertragen. Dazu wurden wässrige Polymerdispersionen unter Verwendung von einem Matrixpolymer, hier Polyvinylalkohol (PVA), zu Fasern versponnen.

Dieses Verfahren wurde in der Arbeitsgruppe Greiner bereits vielseitig eingesetzt und verbessert. Im Folgenden wurde auf den Arbeiten von Elisabeth Giebel aufgebaut. Dabei wurden Dispersionen von Latexpartikeln bestehend aus Butylacrylat (BA) und Benzophenonmethacrylat (PBBB) verwendet (Abbildung 111). BA hat sich aufgrund seines niedrigen Glaspunktes als besonders guter Faserbildner herausgestellt. Das Benzophenonmethacrylat diente dazu, die Polymerpartikel in der Faser miteinander zu Vernetzen. Für das hier angewendete System wurde in den Latex ebenfalls BIBM als ATRP-Initiator eingebaut. Von diesem Initiator aus konnten dann wie bei dem zuvor dargestellten Makroinitiatorsystem funktionale Polymere von der Oberfläche gepfropft werden.

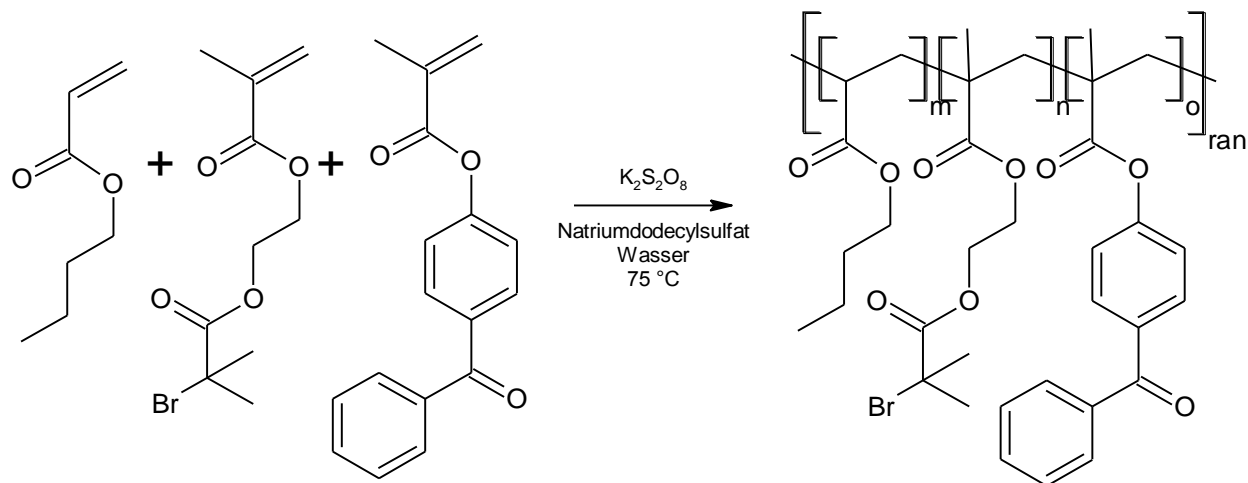


Abbildung 111: Reaktionsschema für die Darstellung eines Poly(butylacrylat-ran-2-(2-bromopropionyloxy)ethylmethacrylat-ran-benzophenonmethacrylat) Latex (PBBB).

4.5.1 Darstellung von Poly(butylacrylat-*ran*-2-(2-brompropionyloxy)ethylmethacrylat-*ran*-benzophenonmethacrylat) Latex

Es wurde eine wässrige Poly(butylacrylat-*ran*-2-(2-brompropionyloxy)ethylmethacrylat-*ran*-benzophenonmethacrylat) (PBBB) Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 21% hergestellt (Abbildung 113). Die Größe der Polymerpartikel in der Dispersion betrug 123 nm. Eine Größenverteilung der Polymerpartikel dieser Dispersion ist in Abbildung 112 dargestellt. Es ist zu sehen, dass eine monomodale Verteilung vorliegt.

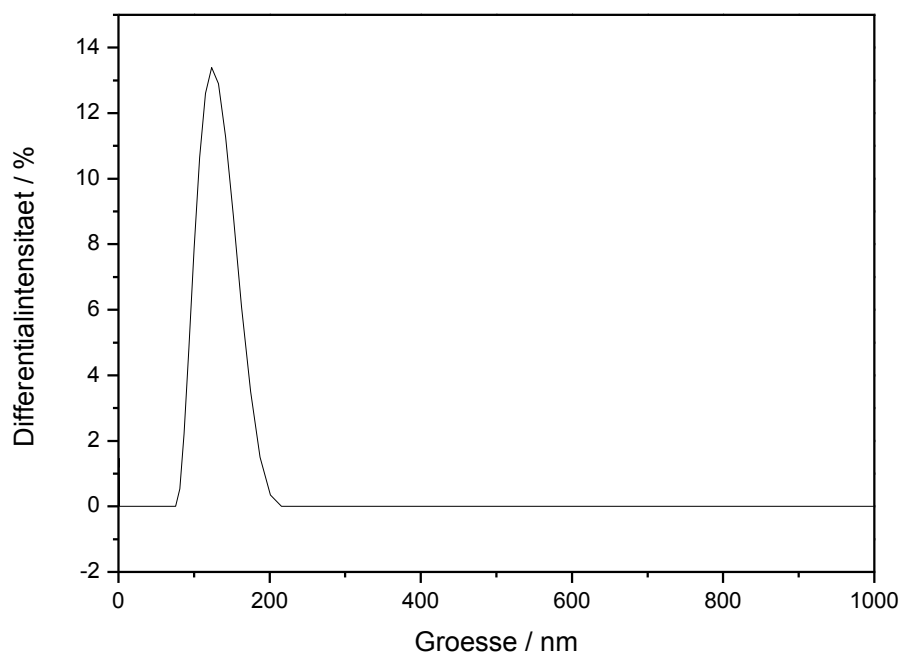


Abbildung 112: DLS Größenverteilung des PBBB Latex.

Das Verhältnis der einzelnen Komponenten im Copolymer wurde durch ^1H -NMR Spektroskopie bestimmt (Abbildung 114). Dazu wurden für die Benzophenonmethacrylat Einheiten die Peaks bei 7,4-7,7 ppm, für die BIBM Einheiten der Peak bei 4,3 ppm und für die Butylacrylat Einheiten der Peak bei 4,0 ppm herangezogen. Daraus wurde ein Einbauverhältnis von 1/2,3/21 (Benzophenonmethacrylat/BIBM/Butylacrylat) ermittelt.

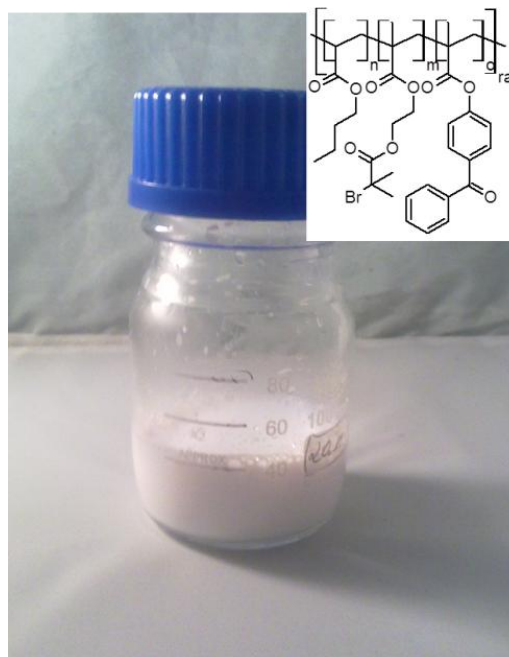


Abbildung 113: PBBS Latex (21% Feststoffgehalt).

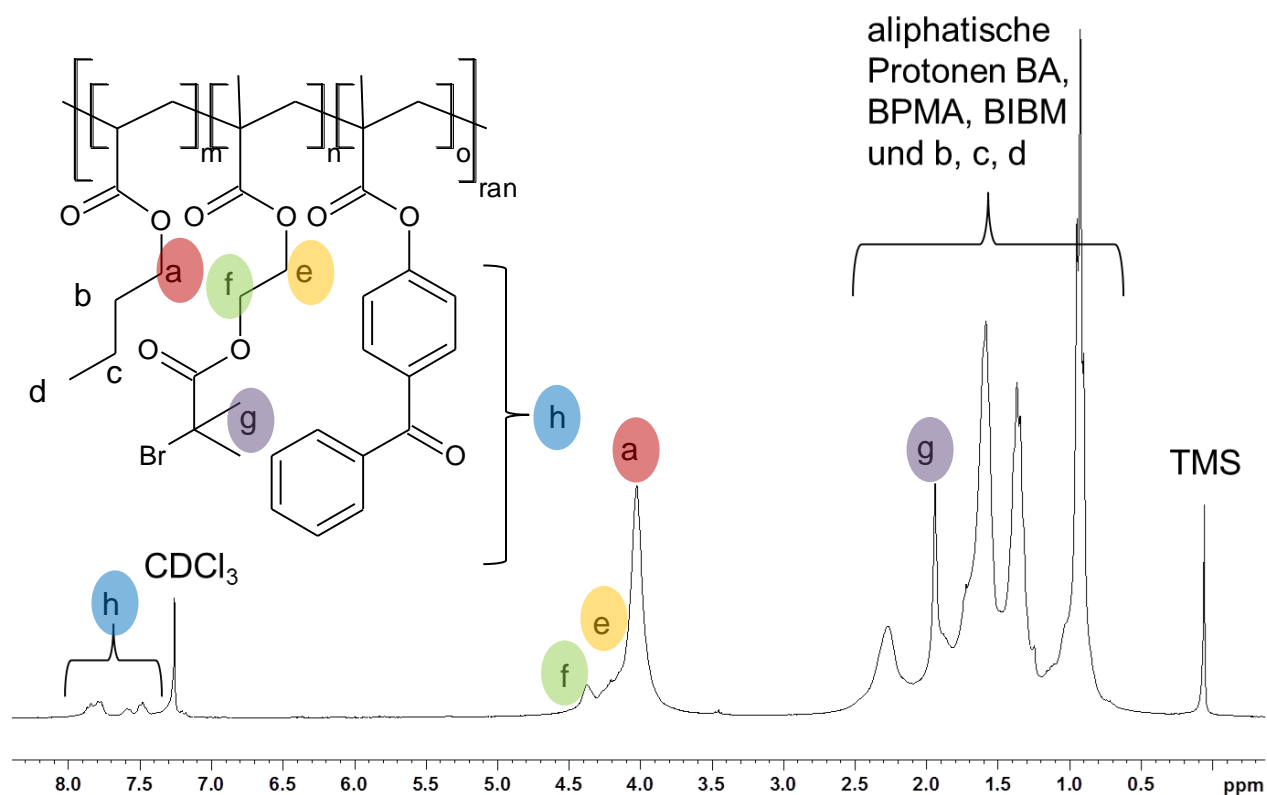


Abbildung 114: ¹H-NMR Spektrum von PBBS in CDCl₃ nach Gefriertrocknung.

4.5.2 Elektrosponnen funktionalisierbarer wässriger Dispersionen

In Abbildung 115 ist der Vorgang des Dispersionselektrospinnens schematisch dargestellt. Die Polymerdispersion wird mit dem Matrixpolymer (PVA) vermischt. Hierbei wurde typischerweise ein Verhältnis von 20/80 % (m/m) (PVA/Polymerpartikel) verwendet. Das PVA/Wasser Verhältnis wurde dabei auf 5/95 % (m/m) eingestellt. Danach wurde die Lösung elektroverspinnen. Die so erzeugten Fasern sind anschließend mit einer Quecksilbermitteldruckdampflampe UV-vernetzt worden. In einem Folgeschritt wurde das PVA über Nacht mit Wasser aus dem Faservlies herausgelöst.

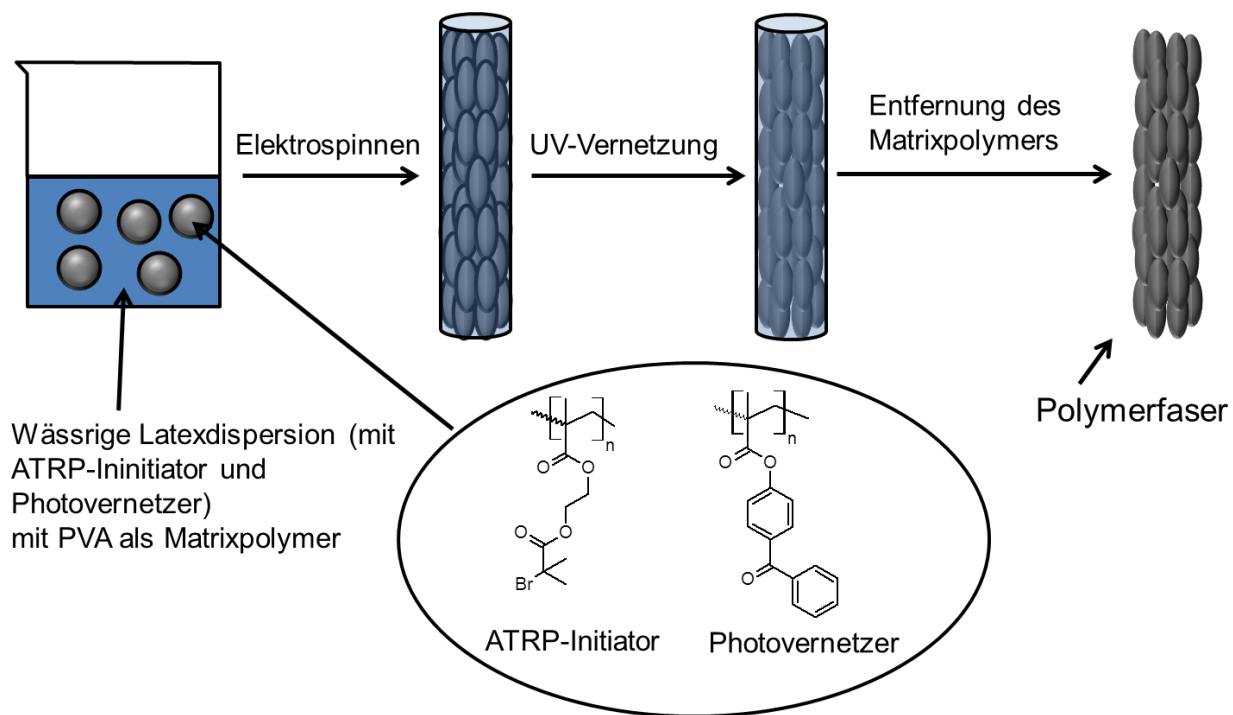


Abbildung 115: Schematische Darstellung des Dispersionselektrospinnens von (PBBB).

Die UV induzierte Vernetzung wurde durch das im Copolymer enthaltene Benzophenonmethacrylat ausgelöst. Im angeregten Zustand entstehen Radikale an den

Benzophenongruppen die mit aliphatischen Gruppen Übertragungsreaktionen auslösen können. Diese Übertragungsreaktionen führen zu der gewünschten Vernetzung. Der Prozess ist in Abbildung 116 dargestellt.

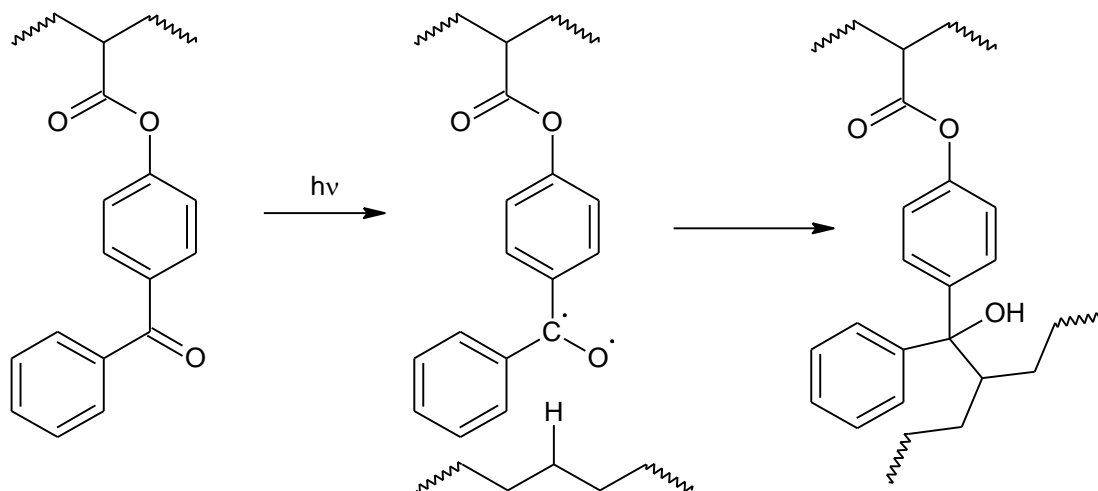
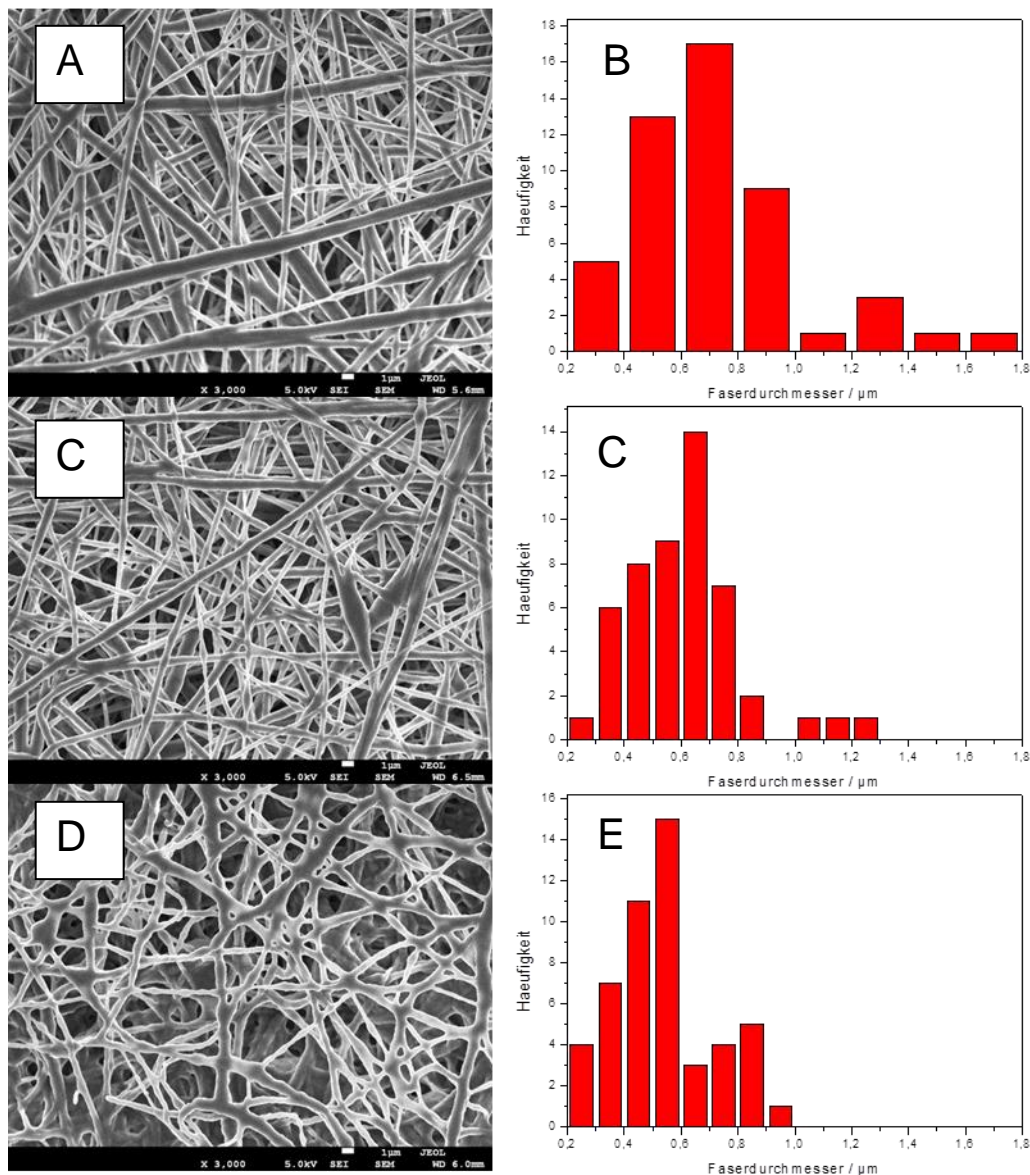


Abbildung 116: UV-Induzierte Vernetzung mit Benzophenonmethacrylat.

Abbildung 117 zeigt REM-Bilder der hergestellten Fasern. Es sind weitestgehend glatte zufällig angeordnete Fasern mit einem durchschnittlichen Faserdurchmesser von 726 nm zu sehen. Die Verteilungen der Faserdurchmesser zeigen, dass die Vernetzung und das Herauslösen des Matrixpolymeres die Faserdurchmesser nur gering beeinflussen. Durch das Herauslösen des PVA's sinkt der Faserdurchmesser auf 534 nm. Es ist ebenfalls zu beobachten, dass die Fasern ohne PVA miteinander versintern und nicht mehr als isolierte Einzelfasern vorliegen. An Stellen, an denen die Fasern auf dem Untergrund getrocknet sind, kommt es leicht zur Filmbildung. Dies ließ sich umgehen indem, man die Lagen elektroversponnener Fasern dünner macht.



Der Vorgang der Photovernetzung in den Fasern wurde spektroskopisch untersucht (Abbildung 118). Vor der Vernetzung sind in dem IR-Spektrum zwei Banden bei 1661 cm^{-1} und 1599 cm^{-1} zu sehen. Nach der Vernetzung nimmt die Intensität der Banden deutlich ab. Nach dreißig Minuten ist der Photovernetzer fast vollständig umgesetzt worden.

Das Herauslösen des Matrixpolymers wurde in Abbildung 118 untersucht. Hier sind ATR-IR-Spektren der PB3B Fasern vor dem Herauslösen des PVA's und nach dem Herauslösen des PVA's dargestellt. Das Spektrum mit PVA als Matrixpolymer zeigt bei ca. 3000 cm^{-1} eine intensivere OH-Bande als nach dem Herauslösen des PVA's. Jedoch geht diese Bande nicht komplett zurück. Dies liegt einerseits darin begründet, dass der Photovernetzer auch mit dem aliphatischen Rückgrat des PVA's reagiert und andererseits, dass bei der Photovernetzung OH-Gruppen entstehen.

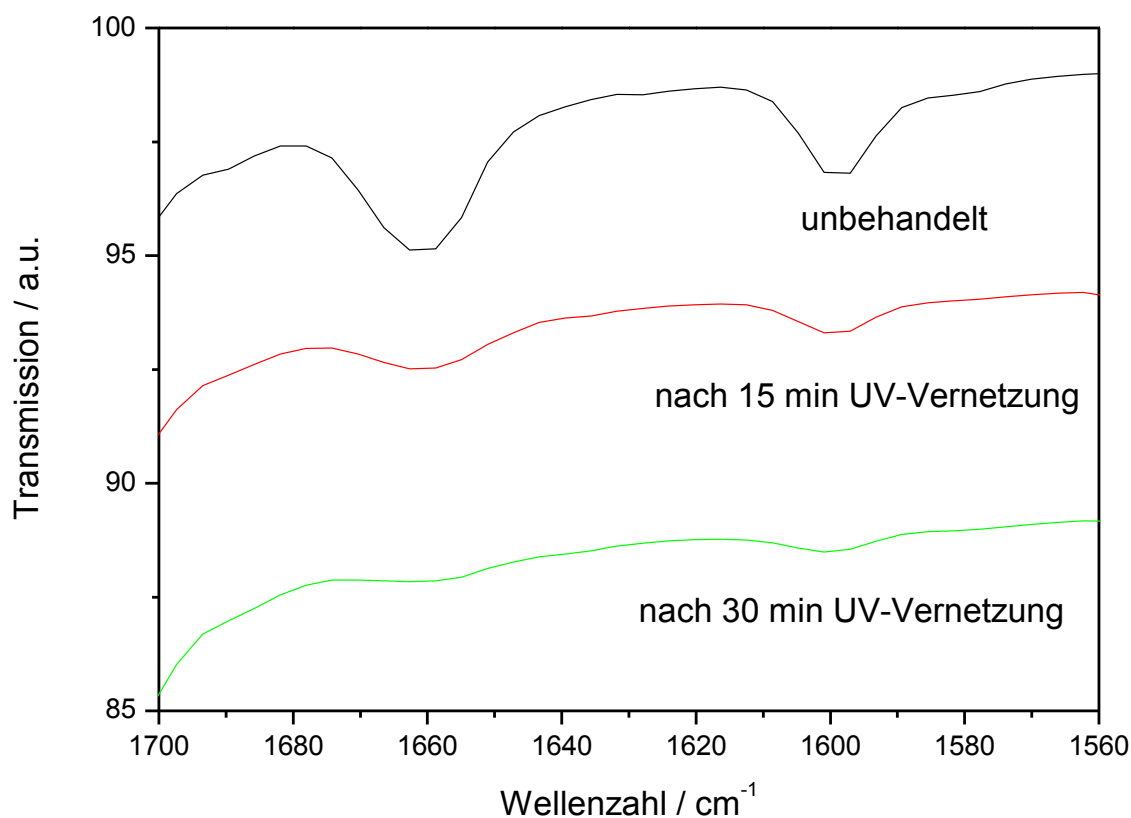


Abbildung 118: ATR-IR Spektren von PB3B-PVA Fasern nach unterschiedlichen Vernetzungszeiten.

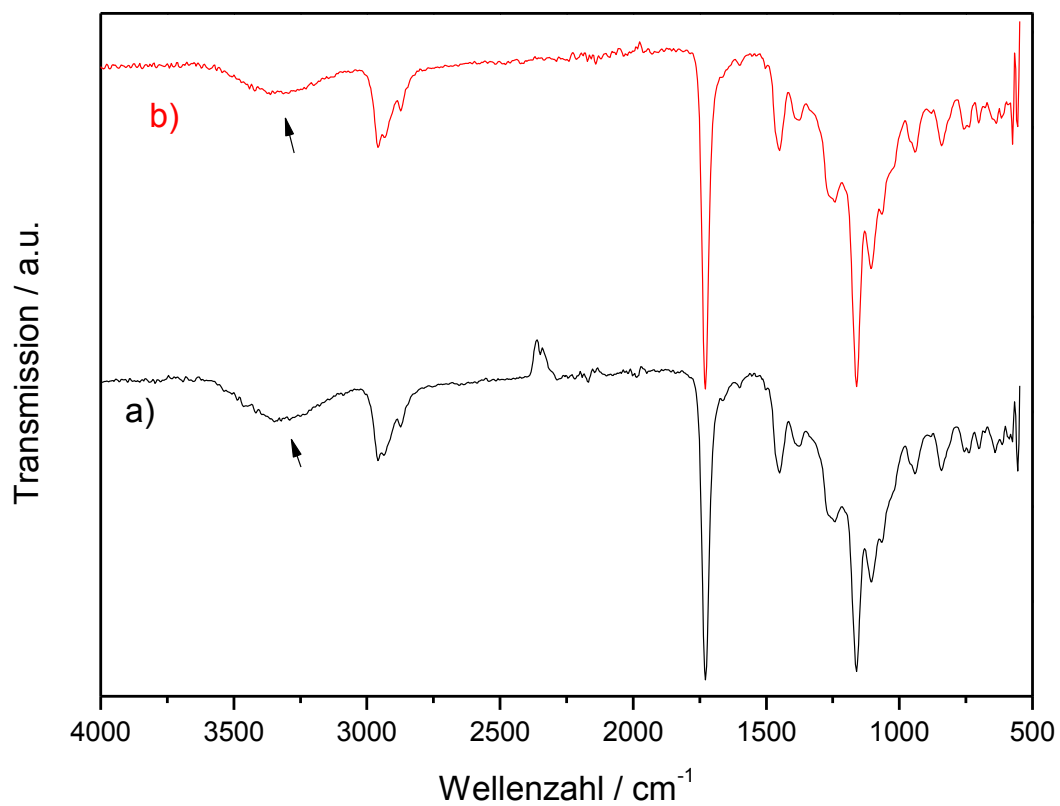


Abbildung 119: (a) ATR-IR Spektrum von PBBB-PVA Fasern und (B) ATR-IR Spektrum nach Herauslösen von PVA.

4.5.3 Polymerisation von P(DMAEMA) an vernetzte PBBB Fasern

In diesem Kapitel wurde die Polymerisation von P(DMAEMA) auf die Fasern aus Abschnitt 4.5.2 untersucht (P(DMAEMA)@PBBB). Die Faservliese wurden wie in den vorhergehenden Kapiteln aus wässriger Lösung mit P(DMAEMA) gepfropft. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 120 dargestellt.

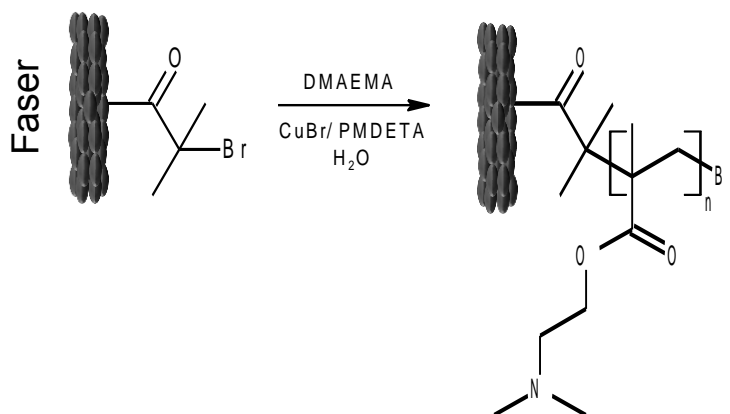


Abbildung 120: Reaktion von P(DMAEMA) auf PBBB Faservlies.

Während der Reaktion ist eine Quellung der Fasern zu beobachten gewesen. Dies geht auf die große Hydrophilie der gepfropften P(DMAEMA) Schicht zurück.

Die Faservliese wurden durch REM analysiert. Die Bilder in Abbildung 121 zeigen, dass die Fasern während der Reaktion ineinander verlaufen. Eine Auswertung der Faserdurchmesser ist nach der Reaktion nicht mehr möglich, da die Fasern nicht mehr isoliert vorliegen. Die Dicke der aufpolymerisierten Schicht ist daher durch mikroskopische Untersuchungen nicht mit der Polymerisationszeit korrelierbar. Dies liegt hauptsächlich daran, dass die Fasern durch ihre hohe Flexibilität, verursacht durch den niedrigen Glaspunkt (-28 °C) ineinander verschmelzen können. Die Zwischenschichten wurden dann mit Polymer aufgefüllt. Dies führt zu der beobachteten Filmbildung.

Abbildung 121 C und D zeigen das Einzelfasern, die von dem Untergrund etwas abgehoben liegen, noch als solche erkennbar sind. Jedoch sind diese durch das aufgepfropfte Polymer in ihrer Form deutlich diffuser geworden.

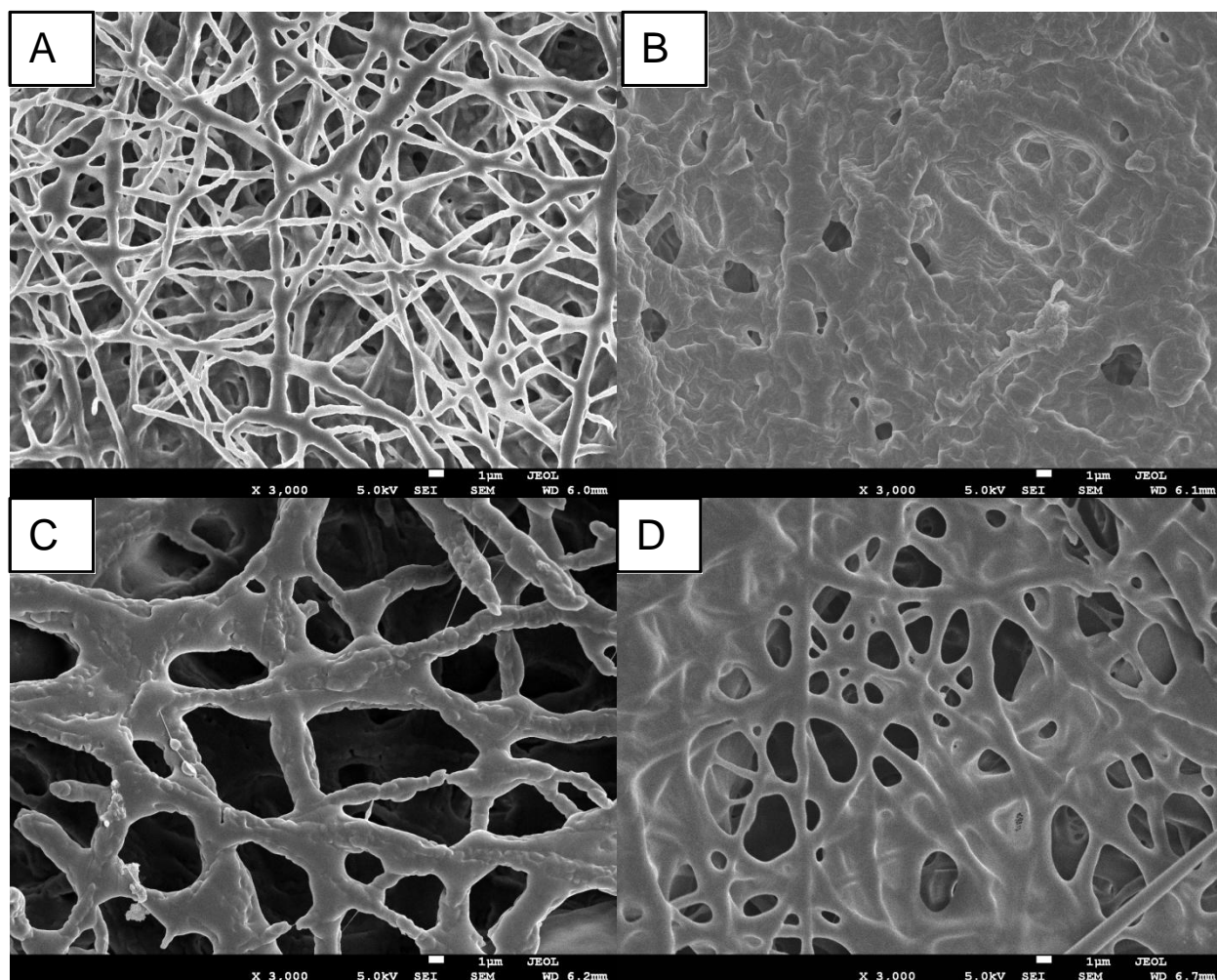


Abbildung 121: REM Aufnahmen von (A) PBBB Faservlies, (B) PBBB Faservlies nach 5 min Reaktion mit DMAEMA (C) PBBB Faservlies nach 15 min Reaktion mit DMAEMA und (D) PBBB Faservlies nach 60 min Reaktion DMAEMA.

Tabelle 3: CHN-Analysen von PBBB Faservlies nach verschiedenen Reaktionszeiten mit DMAEMA.

Probe	H / %	C / %	N / %
unbehandelt	8,23	60,2	
5 min Reaktion	9,1	60,0	4,0
15 min Reaktion	9,6	59,9	8,4
60 min Reaktion	9,6	59,9	8,6

Die CHN-Analysen der Proben (Tabelle 3) zeigen, dass der Stickstoffgehalt aufgrund der P(DMAEMA)-Schicht signifikant steigt. Von anfänglich 0% auf 8,6 % nach 60 Minuten.

Das IR Spektrum in Abbildung 122 illustriert, dass die Banden der CH-Streckschwingung der Methylgruppen bei 2820 cm^{-1} und 2769 cm^{-1} von P(DMAEMA) zu sehen sind welche vor der Reaktion nicht vorhanden waren.

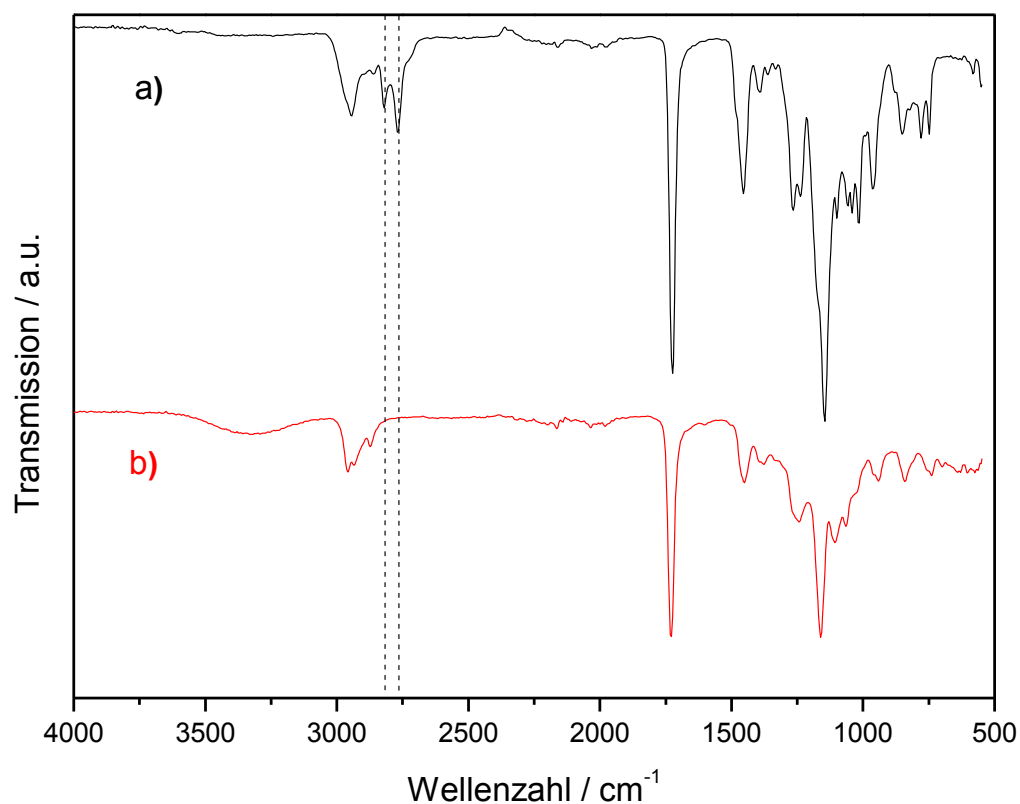


Abbildung 122: ATR-IR Spektrum von (a) PBBB und (b) P(DMAEMA)@PBBB nach 60 min Reaktion mit DMAEMA.

Die thermischen Analysen sind in Abbildung 123 und 124 sowie Tabelle 4 dargestellt. Die TGA Messungen der Faservliese zeigen, dass nach der Reaktion mit P(DMAEMA) zwei Abbaustufen zu sehen sind. Vor der Reaktion ist ein sehr geringer Abbau bei 150 °C zu sehen. Dieser geht auf Reste von PVA zurück, welches durch die Vernetzung in die Faser mit eingebunden wurde. Dieser Abbau ist nach der Reaktion nicht mehr zu

sehen. Die Maxima der zwei Abbaustufen verändern sich mit steigender Reaktionszeit. Während das Maximum der ersten Stufe zu geringeren Temperaturen verschoben wird, verschiebt sich das Maximum der zweiten Stufe zu höheren Temperaturen. Die DSC Kurven in Abbildung 124 zeigen, dass der Glaspunkt bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ für das unbehandelte Faservlies mit steigender Reaktionszeit verschwindet und ein zweiter Glaspunkt, verursacht durch die aufgepfropfte P(DMAEMA) Schicht, bei ca. $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftaucht. Die Probe, welche fünf min gefropft wurde, besitzt beide Glaspunkte.

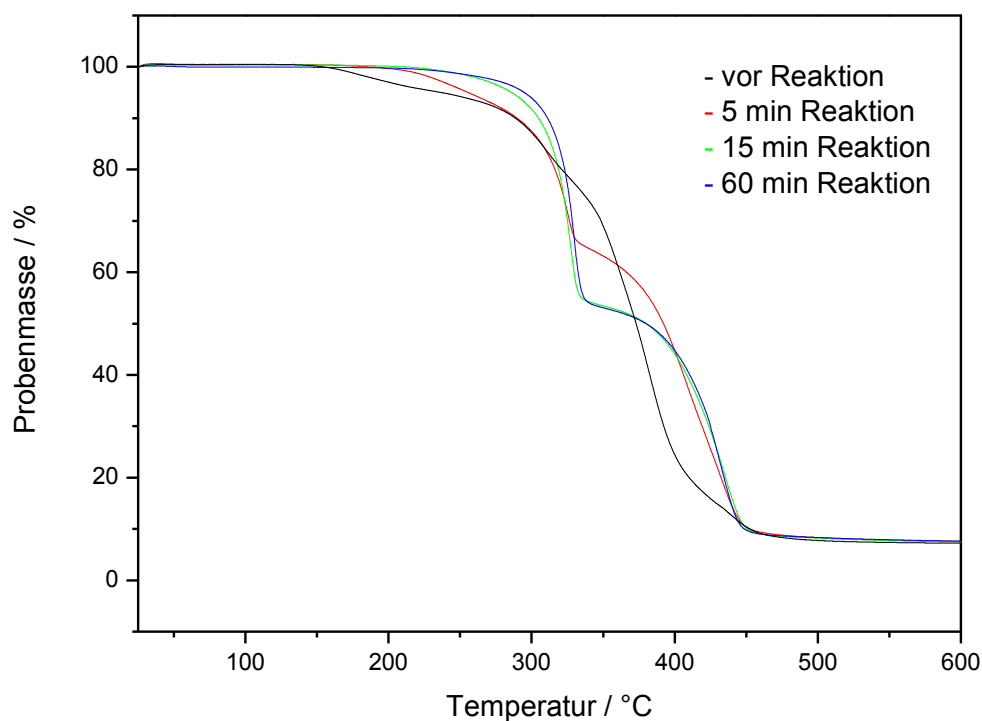


Abbildung 123: Thermogramme von PBBB Faservlies und P(DMAEMA)@PBBB nach 5 min, 15 min und 60 min Reaktion.

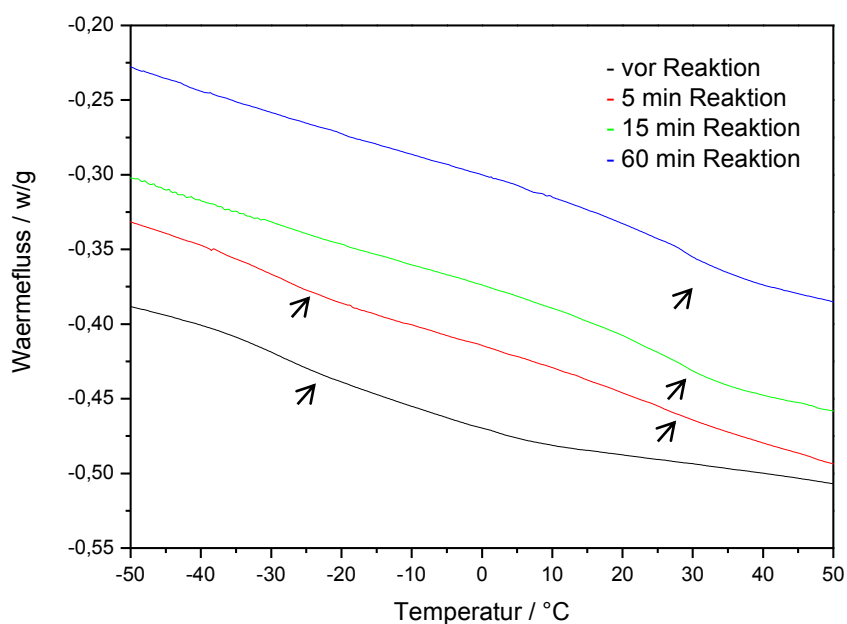


Abbildung 124: DSC von PBBB Faservlies und P(DMAEMA)@PBBB nach 5 min, 15 min und 60 min Reaktion.

Tabelle 4: Thermische Daten der P(DMAEMA)@PBBB Faservliese (T_g : Glaspunkt T_{abb} : Abbaustufe).

	T_{abb} (a)	T_{abb} (b)	T_g (a)	T_g (b)
unbehandelt	327	421	-28	
5 min	343	406	-30	28
15 min	328	430		31
60 min	328	433		32

4.6 Herstellung von Polymerpartikeln für die Anionenaustauschchromatografie

Konzept und Hypothese

In diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit wurden die bisher gewonnen Erkenntnisse genutzt um Nanopartikel für die Anionenaustauschchromatografie herzustellen.

Die Partikel sollten positiv geladen sein damit sie auf einem negativ geladenen Trägermaterial abgeschieden zu werden konnten. Hierzu sollte zunächst ein Polymerlatex hergestellt werden, der wie in dem zuvor beschriebenen Kapitel durch ATRP funktionalisiert werden konnte. Der zweite Schritt sollte darin bestehen P(DMAEMA) auf die Oberfläche der Partikel zu polymerisieren. Im letzten Schritt sollten die Partikel quarternisiert werden, um positive Ladungen auf dem Polymerpartikel zu erzeugen.

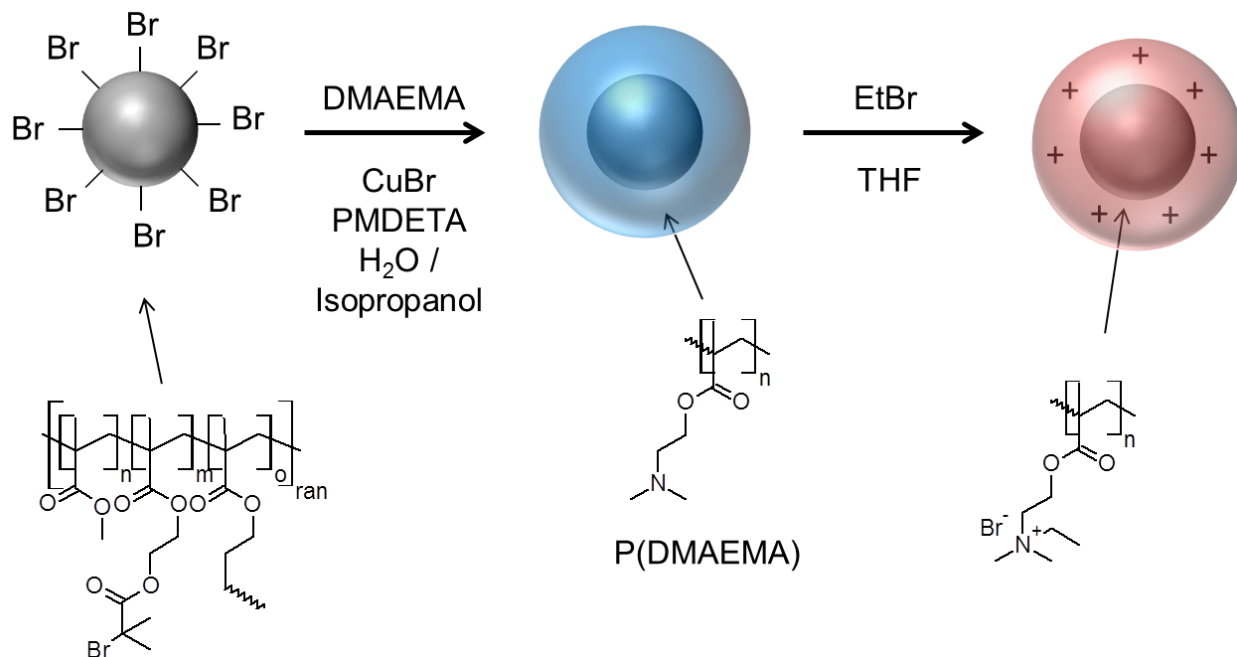


Abbildung 125: Schematische Darstellung zur Herstellung positiv geladener Polymerpartikel.

4.6.1 Darstellung von Poly(methylmethacrylat-*ran*-2-(2-bromisobutyryloxy)ethylmethacrylat-*ran*-Allylmethacrylat) (MIP) Latex

Die Synthese des Poly(methylmethacrylat-*ran*-2-(2-bromisobutyryloxy)ethylmethacrylat-*ran*-allylmethacrylat) Latex (MIP) wurde wie in Abbildung 126 dargestellt durchgeführt. Es wurde eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 21% erhalten. Die Allylmethacrylatsegmente sollen die Polymerpartikel vernetzen um eine spätere Quellung bei der Pfropfung mit P(DMAEMA) zu unterbinden.

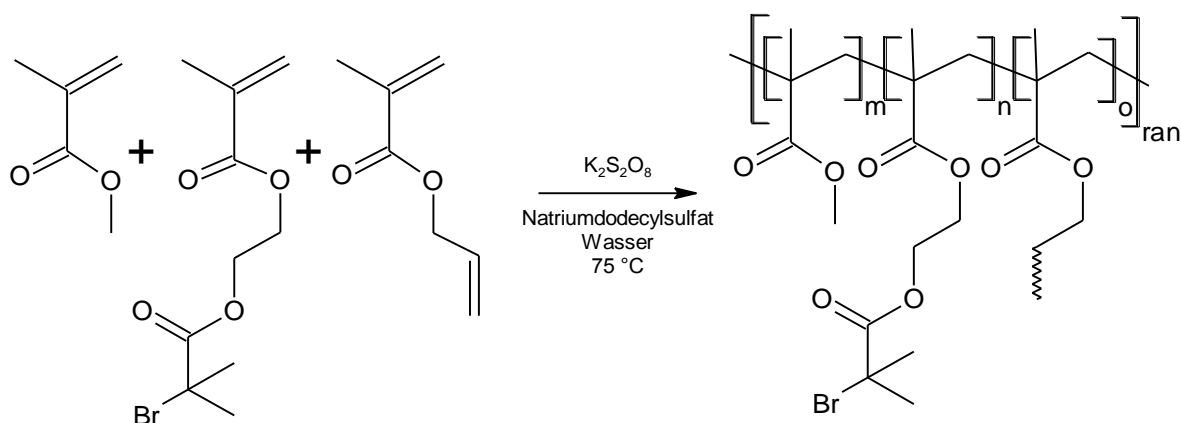


Abbildung 126: Synthese des MIP Latex.

Der Teilchendurchmesser der Partikel in der hergestellten Dispersion betrug 139 nm (DLS) und 108 nm (REM). Die Differenz der Werte ergibt sich einerseits durch den hydrodynamischen Radius der Partikel, welcher etwas größer ist als der reine Partikeldurchmesser und andererseits durch eine leichte Quellung, welche auf nicht umgesetztes Monomer (16%) zurückzuführen ist.

Die gefriergetrockneten Partikel ließen sich aufgrund der Vernetzung mittels Allylmethacrylat nicht auflösen. Eine Strukturanalyse durch ^1H -NMR-Spektroskopie ist daher nicht möglich. Die Anwesenheit der Initiatoreinheiten wurde durch eine Brombestimmung bestätigt. Es wurden 11,71% Brom sowie 53,07% Kohlenstoff und 7,00 % Wasserstoff gefunden. Dies entspricht einer Zusammensetzung von MMA / BIBM / AMA von 17 / 2 / 1.

4.6.2 Polymerisation von P(DMAEMA) auf MIP Latexpartikel

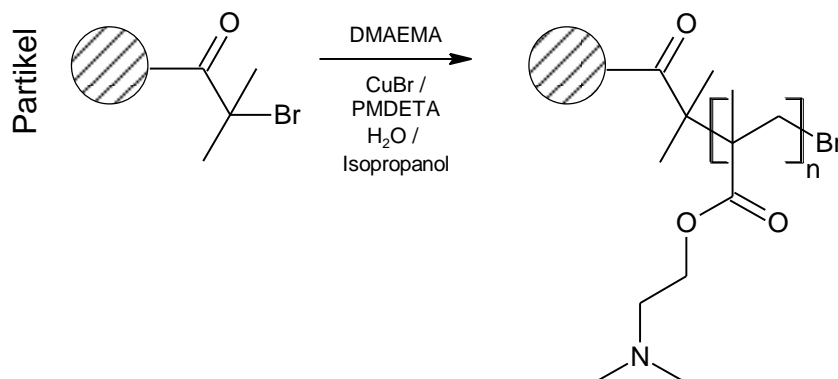


Abbildung 127: Pfropfung von P(DMAEMA) auf MIP Partikel.

Die Pfropfung von P(DMAEMA) auf die MIP Partikel wurde ähnlich wie die Pfropfung auf die elektroversponnenen Fasern in Kapitel 4.4.2 durchgeführt. In diesem Fall wurde die Reaktion jedoch in einer Mischung aus Isopropanol und Wasser durchgeführt (Abbildung 127). Die Beimengung von Isopropanol sollte die Reaktion verlangsamen. In reinem Wasser bildeten sich auch bei größeren Verdünnungen sehr schnell Agglomerate, die sich bei der Aufreinigung nicht wieder auftrennen ließen. Die Aufreinigung der Partikel erfolgte durch Zentrifugation und Redispergierung in Wasser und THF. Dabei sollte das Wasser zunächst Katalysatorreste aus den Dispersionen herauslösen und das THF später Monomerreste. Die Partikel wurden in THF gelagert und weiterverwendet. Für DLS und REM Analysen wurden die Partikel in Wasser aufgenommen.

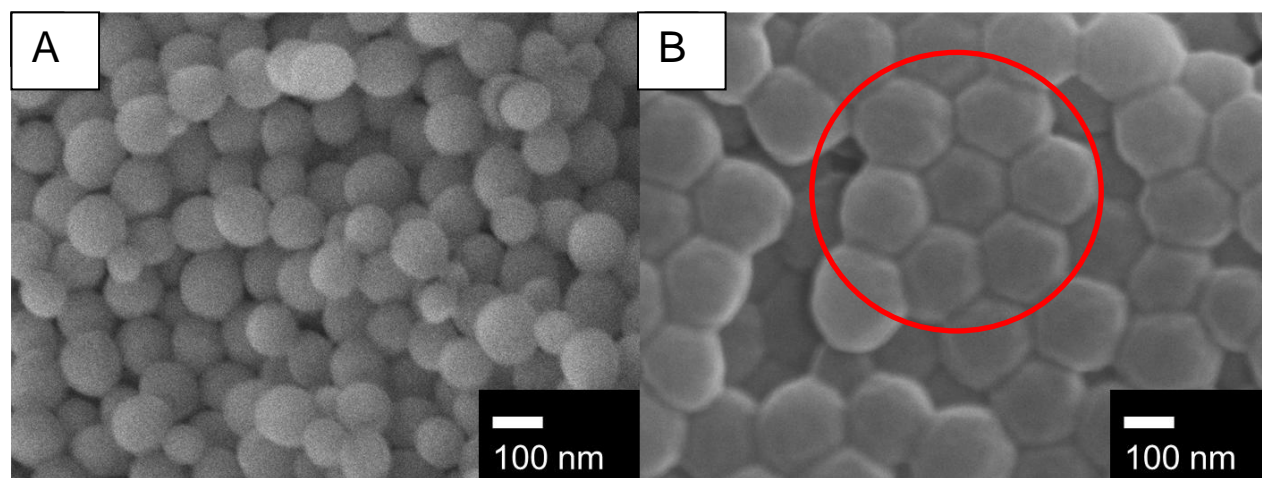


Abbildung 128: REM Aufnahmen von (A) Makroinitiatorpartikeln (MIP) und (B) P(DMAEMA)@MIP3 (17,8 mmol DMAEMA in der Anfangszusammensetzung).

Abbildung 128 zeigt hochauflöste REM Aufnahmen der hergestellten Partikel vor und nach der Pfropfung mit DMAEMA. Es ist zu beobachten, dass die Partikel nach der Reaktion deutlich größer sind als vor der Reaktion. Des Weiteren ist eine marginale Durchdringung der Partikel untereinander zu sehen. Dies geht auf die aufpolymerisierte P(DMAEMA) Schicht zurück, welche in Wasser löslich ist. Die entstandenen Partikel haben eine sehr homogene Größenverteilung, was an der Bildung von hexagonalen Schichten (markierter Bereich) zu sehen ist. Die Reaktion wurde mit verschiedenen Anfangskonzentrationen an Monomer durchgeführt. Die Größe der Partikel ist dabei abhängig von der Monomerkonzentration. Je mehr Monomer sich in der Reaktionsmischung befindet, desto größer werden die Partikel.

Abbildung 129 zeigt Partikel, die mit unterschiedlichen Monomerkonzentrationen hergestellt wurden. Es ist zu sehen, dass in allen Fällen die Partikelmorphologie beibehalten wurde.

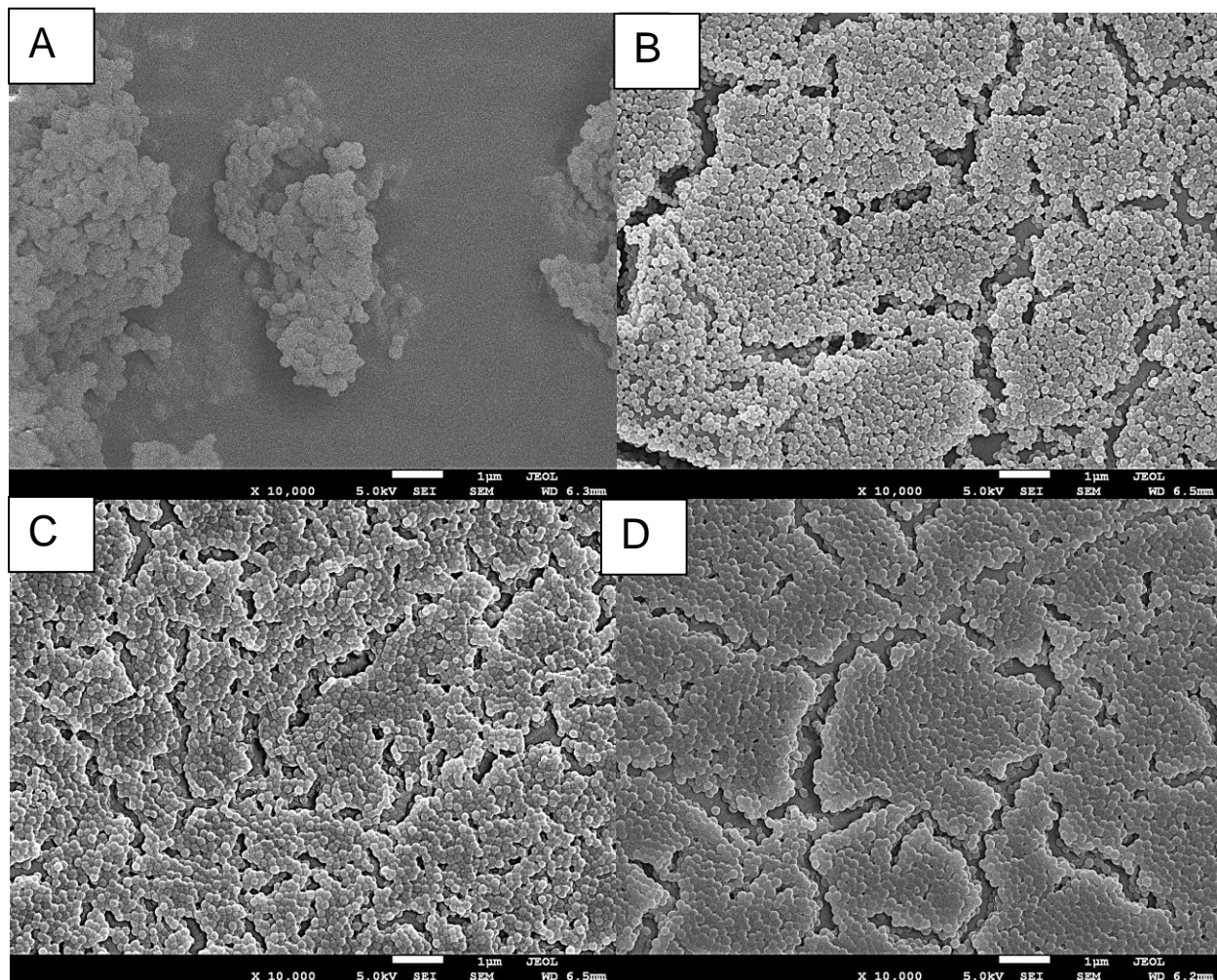


Abbildung 129: REM Aufnahmen von (A) Makroinitiatorpartikeln (MIP), (B) P(DMAEMA@MIP1 (6,8 mmol DMAEMA in der Anfangszusammensetzung), (C) PDMAEMA@MIP2 (13,6 mmol DMAEMA in der Anfangszusammensetzung), (D) PDMAEMA@MIP3 (17,8 mmol DMAEMA in der Anfangszusammensetzung).

Eine Auftragung der Partikelgrößen in Abhängigkeit der Ausgangsmenge an DMAEMA ist in (Abbildung 130) zu sehen. Daraus geht hervor, dass die Partikelgröße mit steigendem Monomergehalt zunimmt. Dies ist sowohl aus den Daten der DLS als auch aus den Daten, der REM Analyse ersichtlich. Die Daten, welche aus den DLS Messungen hervorgehen, sind erwartungsgemäß etwas größer als die der REM Messung. Dies geht aus der Quellung der P(DMAEMA) Schicht in Wasser hervor.

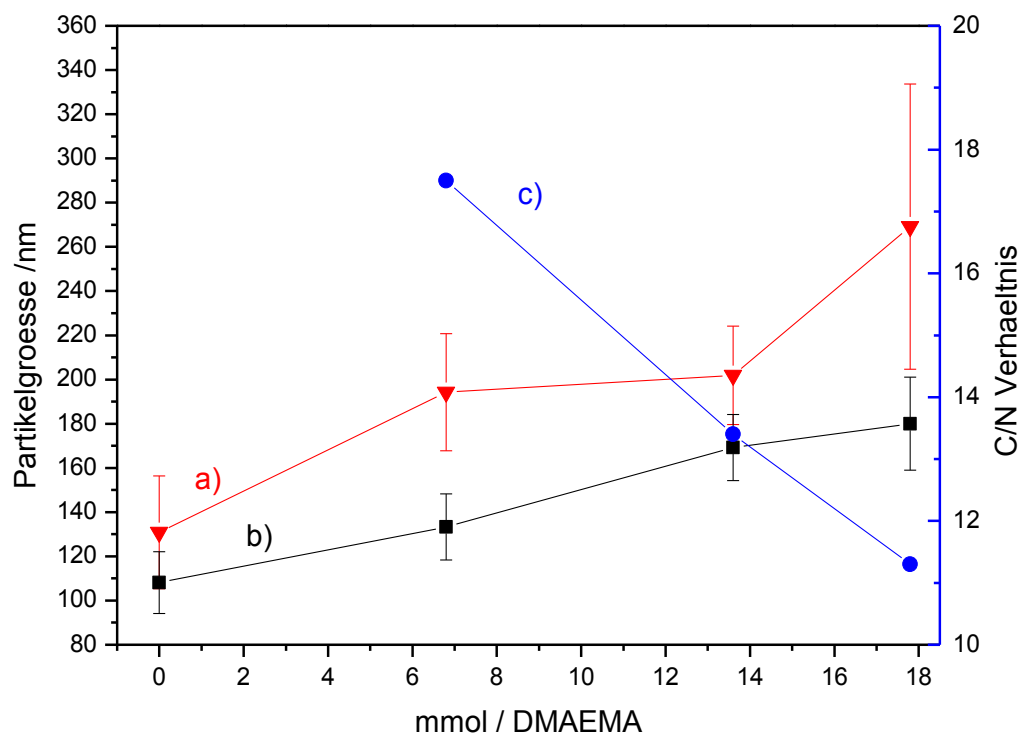


Abbildung 130: Auftragung von Partikelgröße (a) DLS, (b) REM) und (c) C/N Verhältnis von P(DMAEMA)@MIP.

Die Auftragung der durch Elementaranalyse bestimmten C/N Verhältnisse zeigt, dass das C/N Verhältnis mit steigender Monomerkonzentration in der Anfangszusammensetzung sinkt. Dies liegt an der steigenden Menge P(DMAEMA) auf den Partikeln. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen der Größenanalyse.

ATR-IR spektroskopische Untersuchungen zeigen (Abbildung 131), dass die Partikel nach der Reaktion bei 2817 cm^{-1} und bei 2869 cm^{-1} Banden der CH-Streckschwingung der Methylgruppen von P(DMAEMA) aufweisen, welche vor der Reaktion nicht vorhanden waren. Eine quantitative IR Spektroskopische Bestimmung der aufgepfropften P(DMAEMA) Schicht ist nicht möglich, da sich die Intensitäten aller anderen Banden ebenfalls verändern und somit keine Referenzbande bestimmbar ist.

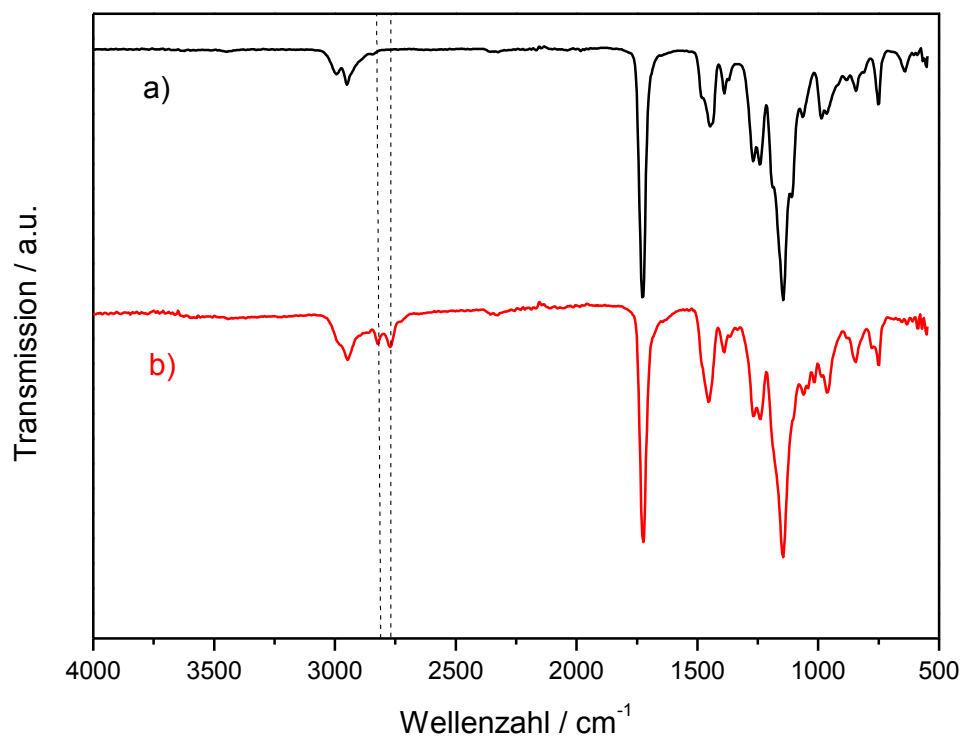


Abbildung 131: ATR-IR Spektrum von (a) unbehandelten MIP Partikel und (b) P(DMAEMA)@MIP3 Partikeln.

4.6.3 Quarternisierung der P(DMAEMA)@MIP Partikeln

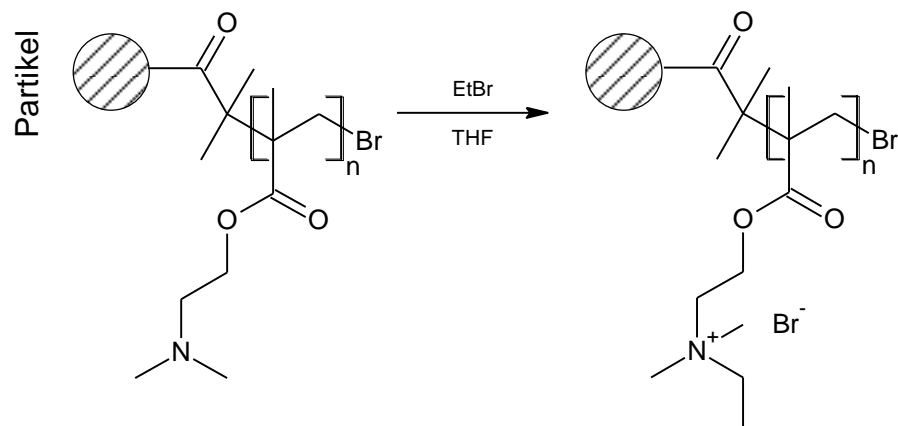


Abbildung 132: Quarternisierung von P(DMAEMA)@MIP Partikeln mit Ethylbromid.

Die Quarternisierung der P(DMAEMA)@MIP-Partikel wurde in THF mit Ethylbromid durchgeführt (Abbildung 132). Das Ethylbromid wurde in großem Überschuss eingesetzt. Nach der Reaktion war eine schlechtere Dispergierbarkeit der Partikel zu beobachten. Die Partikel wurden nach der Reaktion mehrfach zentrifugiert und mit THF aufgeschlämmt um überschüssiges Ethylbromid zu entfernen. Danach wurden die Partikel in entionisiertem Wasser aufgenommen und zur weiteren Verwendung gelagert. Die Partikel lassen sich aufgrund der entstandenen Ladungen sehr gut in Wasser dispergieren.

In Abbildung 133 sind REM Aufnahmen der Partikel vor und nach der Quarternisierung mit Ethylbromid zu sehen. Es wird deutlich, dass die Form der Partikel nach der Quarternisierung etwas diffuser wird. Dieses geht auf die bessere Löslichkeit der quartenisierten P(DMAEMA) Schicht in Wasser zurück.

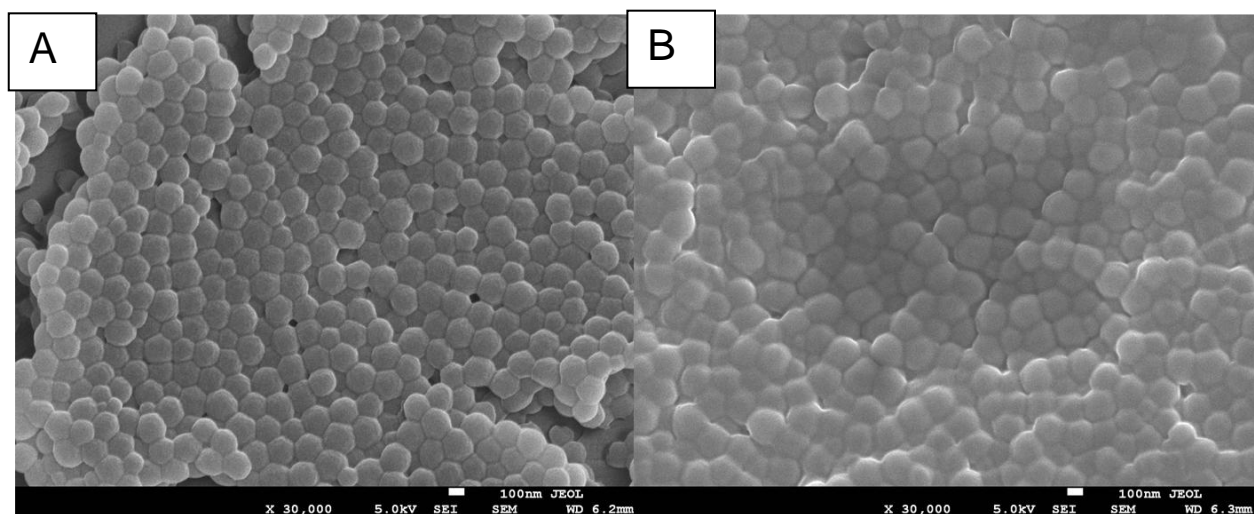


Abbildung 133: (A) P(DMAEMA)@MIP3 Partikel, (B) QP(DMAEMA)@MIP3 Partikel.

Die ATR-IR Spektren (Abbildung 134) zeigen, dass die Banden der CH-Streckschwingung der P(DMAEMA)-Schicht nach der Quarternisierung komplett verschwunden sind. Dies deutet auf eine vollständige Quarternisierung der P(DMAEMA) Einheiten hin. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Partikel nach der Quarternisierung signifikante Mengen Wasser einlagern (ca. 3400 cm^{-1}). Dies liegt an dem ionischen Charakter der quarternisierten Amingruppen. Auch durch mehrtägiges Trocknen konnte das Wasser nicht aus den Partikeln entfernt werden.

Die positiven Ladungen der Partikel wirken sich auch auf das Zetapotential der Dispersionen aus. Während die unbehandelten Makroinitiatorpartikel aufgrund der Stabilisierung mit Natriumdodecylsulfat ein negatives Zetapotential aufweisen (-54), haben die QP(DMAEMA) Partikel Dispersionen ein positives Zetapotential (+45).

Eine Auswertung der gemessenen Partikelgrößen vor und nach der Quarternisierung mit Ethylbromid ist in Tabelle 5 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Partikelgrößen nach der Quarternisierung ansteigen. Dies ist durch die in Wasser besser lösliche quarternisierte P(DMAEMA) Schicht zu erklären. Des Weiteren müssen sich die Polymerketten aufgrund der Ladungen in einer Anordnung größerer Raumerfüllung anordnen um Abstoßungen zu vermeiden.

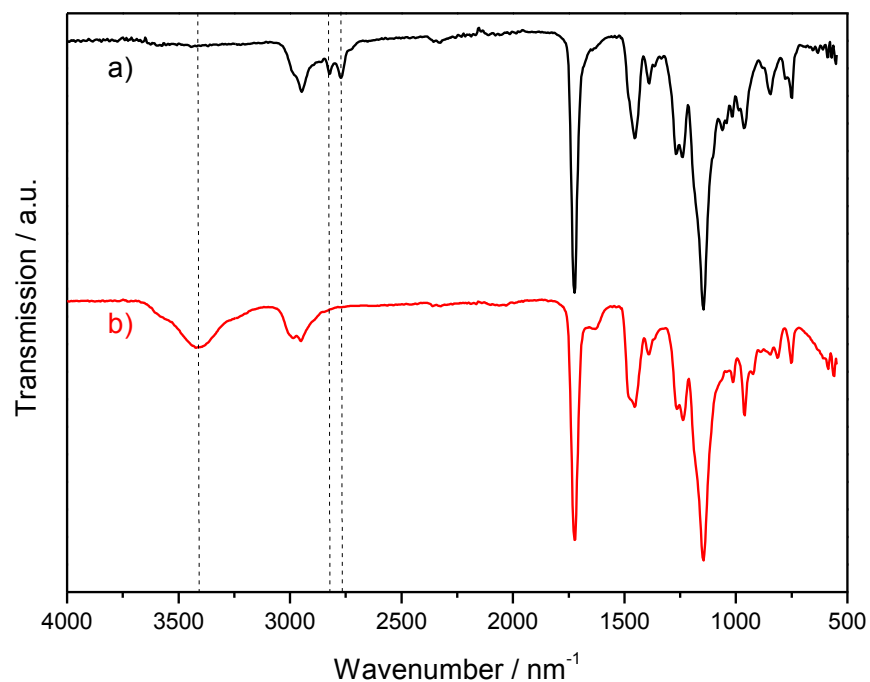


Abbildung 134: ATR-IR Spektren von (a) P(DMAEMA)@MIP3 Partikel, (b) QP(DMAEMA)@MIP3 Partikel.

Tabelle 5: Gemessenen Partikelgrößen vor und nach Quarternisierung mit Ethylbromid.

Partikelgröße DLS / nm		Partikelgröße REM / nm	
unquarternisiert	quarternisiert	unquarternisiert	quarternisiert
194 ± 27	238 ± 33	133 ± 15	180 ± 17
202 ± 22	271 ± 44	169 ± 15	181 ± 22
269 ± 65	295 ± 52	180 ± 21	207 ± 23

4.6.2 Verwendung von QP(DMAEMA) Partikeln in der Anionenaustauschchromatografie

Um die hergestellten Partikel für ionenchromatografische Zwecke einsetzen zu können, mussten diese auf ein Trägermaterial aufgetragen und in einen Säulenkörper eingebracht werden. Diese Arbeiten wurden in der Arbeitsgruppe Seubert von Johanna Windhaus durchgeführt.

Die QP(DMAEMA) Partikel wurden als wässriger Latex mit aufgeschlämmten sulfonierten PSDVB Mikropartikeln gemischt, filtriert und mit einer definierten Menge an Reinstwasser in ein Slurrygefäß gefüllt. In einer speziellen Apparatur wurde das Material in einen Säulenkörper mit Natriumcarbonatlösung (15 mmol/L) bei hohem Druck (500 bar) hineingepresst. Eine Skizze dieser Apparatur ist in Abbildung 135 dargestellt.

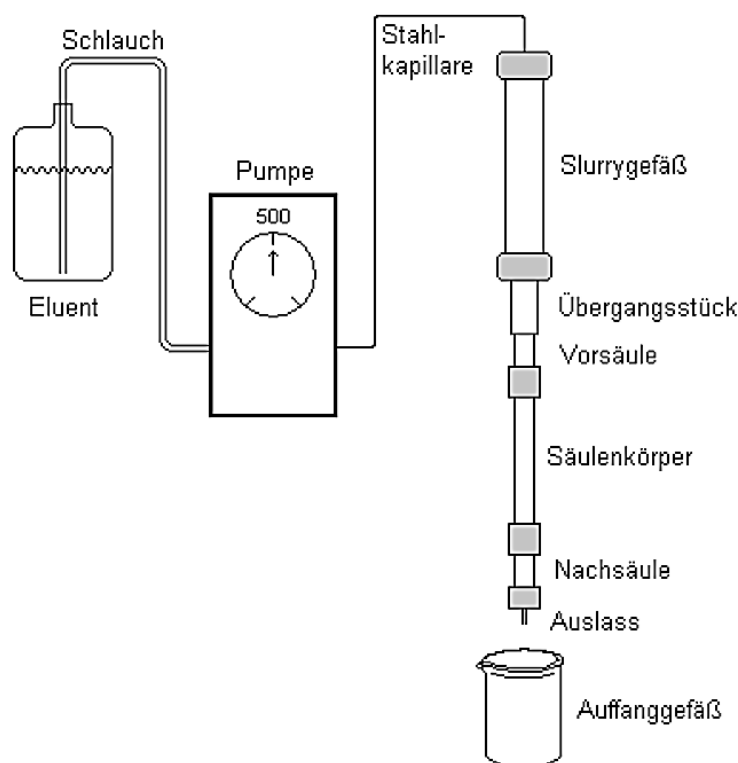


Abbildung 135: Aufbau zur Beladung des Säulenkörpers.

Um zu überprüfen ob eine Anlagerung der QP(DMAEMA) Partikel auf dem Trägermaterial stattfindet, wurde eine Probe des Säulenmaterials entnommen und im

REM untersucht. In Abbildung 136 ist ein PSDVB Partikel zu sehen, der mit QP(DMAEMA)₃ Partikeln beladen wurde. Die QP(DMAEMA)₃ Partikel sitzen ungeordnet auf der Oberfläche des Mikropartikels. Dabei ist zu beachten, dass es zu keiner vollständigen Beladung der Mikropartikel gekommen ist. Die größten Teile des Partikels sind nicht mit Partikeln besetzt. Dies könnte daran liegen, dass eine zu geringe Menge an QP(DMAEMA) Partikeln zur Beladung eingesetzt wurde.

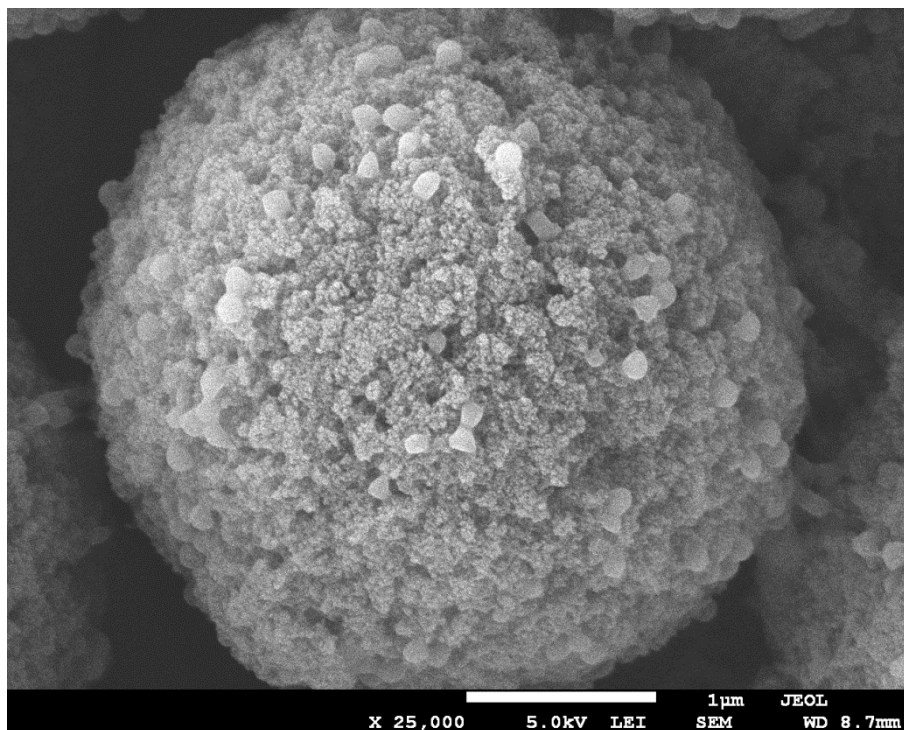


Abbildung 136: REM Aufnahme von PSDVB Mikropartikel beladen mit QP(DMAEMA)₃.

Nach der Packung des Säulengefäßes wurden diese noch für ca. 15 Stunden gespült um nicht gebundenen Latex zu entfernen.

Für die ionenchromatografischen Messungen wurde eine modulare IC-Anlage von Metrohm mit Säulenofen und Leitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Als Eluent wurde eine 3 mmol/L Natriumcarbonat und 3 mmol/L Natriumhydrogencarbonat enthaltende Lösung verwendet. Es wurden Messungen mit 7 Anionen (Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Phosphat und Sulfat) durchgeführt. Die Flussrate wurde auf 0,8 mL/min und die Messtemperatur auf 45 °C eingestellt.

Die durchgeführten Messungen zeigen, dass eine Auftrennung der zu analysierenden Anionen aller eingesetzten Materialien möglich war. Lediglich die Fluoridionen eluierten im Totvolumen der Säule. Eine Abhängigkeit der aufgepfropfte Menge P(DMAEMA), auf die MIP Partikel, ist nicht zu beobachten gewesen.

Es wurde jedoch beobachtet, dass die Retentionszeit mit steigender Anzahl der Messungen abnimmt (Abbildung 137). Die Verringerung der Retentionszeit könnte durch eine partielle Hydrolyse der QP(DMAEMA) Gruppen verursacht worden sein.

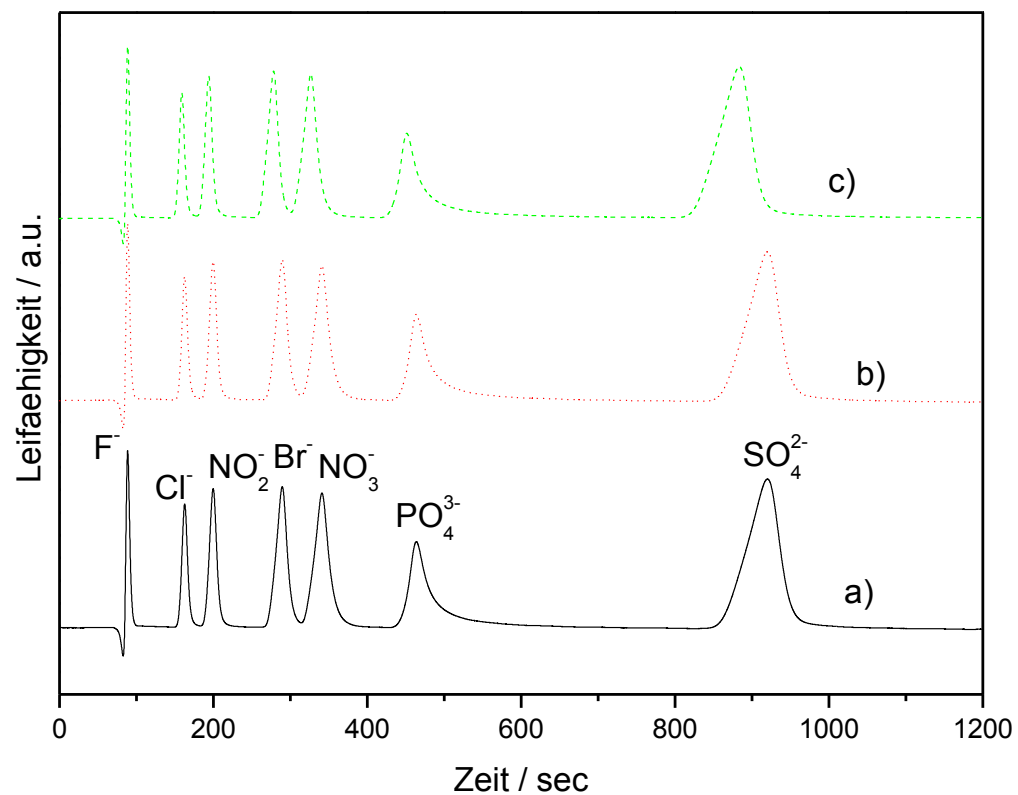


Abbildung 137: Ionenchromatogramm nach (a) einer Messung, (b) elf Messungen, (c) zwanzig Messungen.

5. Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Systeme befassen sich mit der Funktionalisierung von elektroversponnen Fasern und Latexpartikeln. Die Funktionalisierung wurde in allen Fällen via ATRP durchgeführt. Dazu wurden sowohl die Partikel als auch die elektroversponnenen Fasern mit Initiatoren ausgerüstet. In beiden Fällen wurde der Initiator direkt in die Seitengruppe der Polymere eingebracht.

Der erste Abschnitt der Ergebnisse stellt die Synthese eines in organischen Lösungsmitteln löslichen Makroinitiators dar. Dieser Makroinitiator wurde später im Elektrospinnverfahren in Lösungen von DMF zu Faservliesen verarbeitet. Dabei wurde eine Abhängigkeit des Faserdurchmessers der hergestellten Fasern von der Konzentration des Makroinitiators festgestellt. Ferner wurde beobachtet, dass mit diesem System Faserdurchmesser von weniger als 500 nm erzeugt werden konnten.

Anschließend wurden die Fasern mit thermoresponsiven-, pH-responsiven- und antibakteriellen Eigenschaften ausgerüstet. Dazu wurden drei verschiedene Polymere auf die Fasern gepfropft.

Für die thermoresponsiven Fasern wurde P(NIPAm) verwendet. Dieses Polymer weist durch die LCST unterschiedliche Lösungseigenschaften abhängig von der Temperatur auf. Unterhalb der LCST (32-37 °C) ist es in wässrigem Medium löslich, oberhalb ist es unlöslich. Die Immobilisierung von P(NIPAm) auf den hergestellten Makroinitiatorfasern resultierte in einer temperaturabhängigen Benutzbarkeit mit Wasser. Messungen des Kontaktwinkels zeigten, dass die Benetzbarkeit der Fasern mit Wasser unterhalb der LCST besser als oberhalb der LCST ist. Der Unterschied des Kontaktwinkels betrug ca. 20° und konnte über mehrere Zyklen gemessen werden.

Ferner wurde das Pfropfen von P(NIPAm) von einer Vergrößerung des Faserdurchmessers begleitet, welcher mit steigender Reaktionszeit zunahm. Die Vergrößerung des Faserdurchmessers wurde ebenfalls für die Pfropfung der Fasern mit P(DMAEMA) und mit P(4VP) beobachtet. Im Falle des P(NIPAm) ist eine sehr schnelle Abscheidung des Polymers auf den Fasern beobachtet worden. Schon nach fünf Minuten vergrößerte sich der Faserdurchmesser um ca. 80 nm. Bei längeren

Reaktionszeiten ist jedoch eine Filmbildung des Materials beobachtet worden. Eine raue Oberflächenstruktur ist allerdings auch bei langen Reaktionszeiten erhalten geblieben. Dies wurde durch REM und AFM Analysen bestätigt

Um pH-responsive Fasern herzustellen, wurde der zu Fasern versponnene Makroinitiator mit P(4VP) gepfropft. Durch Protonierung der Pyridingruppen im wässrigen sauren Medium kann dieses Polymer die Fasern stark aufquellen lassen. Dieses Verhalten konnte durch makroskopisches Quellen der Fasern beobachtet werden. Die Quellung betrug bis zu 70% der ursprünglichen Fasergröße und war unter basischen Bedingungen reversibel. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Quellung nur unter starken sauren Bedingungen (pH 2 und niedriger) stattfindet.

Im Gegensatz zu den Fasern, die mit P(NIPAM) gepfropft wurden, wurde bei längeren Reaktionszeiten mit P(4VP) keine Verfilmung des Materials beobachtet.

Für die Ausrüstung von elektroversponnenen Fasern mit antibakteriellen Eigenschaften wurden drei verschiedene Systeme untersucht. Das erste System stellt die Ausrüstung der zuvor beschriebenen P(4VP) Fasern mit Silbernanopartikeln dar. Dazu wurden die koordinierenden Eigenschaften des P(4VP) gegenüber Silberionen ausgenutzt. Die Silbernanopartikel konnten so durch einfaches Dipcoaten in wässrige Silbernitrat Lösung und anschließende Reduktion mittels Natriumborhydrid abgeschieden werden. Durch SEM und TEM Messungen konnten die abgeschiedenen Partikel charakterisiert werden. Die TEM Messungen zeigten überdies, dass die Partikel an der Außenseite der Fasern angelagert werden. Antibakterielle Tests der mit Silbernanopartikel ausgerüsteten Fasern bestätigten ein stark vermindertes Wachstum von *Escherichia coli*. Die Wirkung der Fasern ist jedoch zeitverzögert, da sie durch austretende Silberionen ausgelöst wird. Die antibakterielle Wirkung erstreckt sich dabei auch auf den Umkreis der Fasern. Diese sogenannte Hemmhofbildung ist typisch für antibakterielle Systeme, die auf Basis von freisetzensen Silberionen wirken.

Das zweite untersuchte antibakterielle System bestand in der Pfropfung der hergestellten Makroinitiatorfasern mit P(DMAEMA). Auch hier wurde eine starke Vergrößerung des Faserdurchmessers während der Reaktion beobachtet. Durch eine Quarternisierung wurde versucht die antibakterielle Wirkung der Fasern noch zu verbessern. Die Tests zeigten jedoch, dass die antibakteriellen Eigenschaften vor und nach der Quarternisierung ähnlich sind. Im Gegensatz zu den mit Silbernanopartikeln

ausgerüsteten Fasern ist die Wirkung nicht zeitabhängig und auch nur auf lokale Areale, die in Kontakt mit den Faservliesen waren, reduziert.

Das dritte untersuchte System basiert ebenfalls auf quarternisiertem P(DMAEMA). Dieses wurde hier allerdings zunächst auf der Oberfläche von vernetzten P(MMA) haltigen Latexpartikeln immobilisiert. Anschließend wurden die Partikel auf anionischen elektroversponnenen Fasern abgeschieden. REM Aufnahmen und Färbeversuche mit Fluorescein zeigten, dass sich die Partikel selektiv auf den Fasern abschieden. Antibakterielle Tests bestätigten, dass auch dieses System eine Wirkung auf *E. coli* zeigte. Diese war jedoch nicht so stark wie bei den anderen untersuchten Systemen.

Das System der elektroverspinnbaren Makroinitiatoren wurde ferner auch auf Systeme, die aus wässrigen Lösungen verarbeitet werden können übertragen. Dazu wurden Poly(butylacrylat) basierte Latexpartikel mit Makroinitiatoreinheiten polymerisiert. Die Verwendung von Benzophenonmethacrylat in dem Latex lies es zu, dass die Fasern später UV-vernetzbar und somit wasserresistent gestaltet werden konnten. Als Modellsystem wurde auf die so hergestellten Fasern P(DMAEMA) polymerisiert. Dieses wurde durch CHN-Analysen und IR spektroskopische Untersuchungen bestätigt.

Im letzten Kapitel der Arbeit wurden die Latexsysteme so modifiziert, dass sie für ionenchromatografische Zwecke eingesetzt werden konnten. Quarternisierte Partikel konnten auf negativ geladenen Trägermaterialien abgeschieden werden, um so ein Säulenmaterial zu erzeugen. Erste chromatografische Tests konnten bestätigen, dass die so hergestellten Materialien für die Säulenchromatografie geeignet sind.

6. Ausblick

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Ergebnisse können die Grundlage für viele weiterführende Arbeiten auf dem Gebiet funktionaler elektroverspinnener Fasern darstellen. Es ist möglich auch weitere Polymere von den Makroinitiatorfasern zu Pfropfen. So könnten beispielsweise fluorierte Monomere polymerisiert werden um superhydrophobe Oberflächen zu erzeugen. Des Weiteren könnten Blockcopolymere auf den Fasern erzeugt werden um die Eigenschaften mehrerer Polymere zu kombinieren.

Die hier dargestellten thermoresponsiven Faservliese könnten ebenfalls auf ihre Einsatzfähigkeit im „Tissue engineering“ untersucht werden. Darüber hinaus könnten Filtrationssysteme, die pH- oder temperaturabhängig sind untersucht werden.

Da sich Silbernanopartikel sehr gut auf die Oberfläche der P(4VP)@MI Fasern abscheiden ließen, ist davon auszugehen, dass sich auch katalytisch aktive Metalle wie Gold- oder Palladiumnanopartikel auf den Fasern abscheiden lassen. Diese könnten somit als leicht abzutrennende Katalysatorsysteme mit großer Oberfläche dienen.

Das System der Makroinitiatoren, welche sich aus wässrigen Systemen verarbeiten lassen, ist ebenfalls sehr aussichtsreich. Durch die Kombination mit biokompatiblen Katalysatorsystemen, wie z.B. katalytisch aktiven Proteinen, können funktionale Fasern für biomedizinische Anwendungen hergestellt werden ohne bei der Verarbeitung auf organische Lösungsmittel zurückzugreifen.

Die für dieses System hergestellten weichen Initiatorpartikel können ebenfalls zur Beschichtung diverser Oberflächen genutzt werden. So wäre es beispielsweise denkbar die Partikel auf einem Fließstoff abzuscheiden und später ein antibakterielles Polymer aufzupfropfen. Auch in diesem Fall könnte die Synthese so gestaltet werden, dass keine organischen Lösungsmittel zu Einsatz kommen.

Die Synthese der Partikel für die Ionenchromatografie ist ebenfalls sehr aussichtsreich. Es können weitere Polymere und Quarternisierungsreaktionen auf der Oberfläche der Partikel untersucht werden. Des Weiteren könnten Untersuchungen zum Initiatorgehalt und der aufgefropften Polymerdichte eine Verbesserung des Materials ermöglichen.

7. Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Geräte

¹H-NMR-Spektroskopie

Alle Messungen erfolgten an dem Gerät ARX-300 (300 MHz), der Firma Bruker Physics bei RT mit voreingestelltem Pulsprogramm.

Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Alle Substanzen wurden in deuterierten Lösungsmitteln gemessen, wobei Lösungsmittelsignale auf die in der Literatur angegebenen Werte kalibriert wurden.[149]

Infrarotspektroskopie

Alle IR-Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer vom Typ Excalibur Series aufgenommen. Das Spektrometer enthält eine optionale ATR-Einheit vom Typ Miracle der Firma Pike Technologies. Es kam ein ATR-Kristall aus Diamant/ZnSe mit einer Hochdruckklemme zum Einsatz. Die Faservliese wurden vor Aufnahme der ATR-IR-Spektren im Hochvakuum getrocknet.

Thermische Analysemethoden

Die thermischen Analysen wurden an einem Gerät der Firma Mettler mit angeschlossenem TGA-Modul SDTA851 und DSC-Modul 821 durchgeführt. Die Temperatur- und Enthalpiekalibrierung des DSC-Moduls wurde mit Hilfe von Indium- und Zinkstandards durchgeführt. Die DSC-Messungen wurden in einer

Stickstoffatmosphäre bei einer Flussrate von 62 bis 80 mL·min⁻¹ und einer Heizrate von 10 K·min⁻¹ durchgeführt. Die TGA-Messungen wurden ebenfalls in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Flussrate von 30 mL·min⁻¹ und einer Heizrate von 10 K·min⁻¹ durchgeführt. Die Zersetzungspunkte wurden durch Differenzieren der einzelnen Thermogramme und Ermittlung der Minima bestimmt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Aufnahmen wurden mit dem JSM-7500 F Rasterelektronenmikroskop der Firma Jeol gemacht. Alle Proben wurden für 120 Sekunden mit Platin im Hochvakuum bedampft. Faser- und Partikeldurchmesser wurden durch Messung von je 50 Einzelwerten und Berechnung der Mittelwerte bestimmt. Die Bestimmung der Durchmesser erfolgte mit der Software Image J.

Rasterkraftmikroskopie (RKM)

Die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen wurden mit einem Nanosurf[®] easyScan 2 AFM aufgenommen. Dabei wurde ein 70 µm Lesekopf verwendet.

Dynamische Lichtstreuung

Die Größenbestimmung der P(DMAEMA)@MIP Partikel erfolgte durch dynamische Lichtstreuung mittels eines N4Plus Partikelgrößenanalysators der Firma Coulter. Dazu wurden die Partikel in Wasser dispergiert und sehr stark mit Wasser verdünnt. Die Messungen wurden in einer Quarzglasküvette durchgeführt. Vor der Messung wurden die Dispersionen fünf Minuten temperiert und anschließend in einem Winkel von 90° gemessen.

UV-VIS Spektroskopie

Die UV-VIS Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR Spektrometer aufgenommen.

Röntgen Pulver Diffraktometrie (RPD)

Die Diffraktogramme wurden mit einem X'Pert-PRO Diffraktometer von PANalytical mit Cu K α Strahlung und einem PIXcel Detektor aufgenommen.

Trübungsphotometrie

Die Trübungsmessungen wurden mit einem eigens modifizierten Tepper Trübungsphotometer TP1-D bei einer Wellenlänge von 670 nm durchgeführt.

Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessungen wurden an einem Kontaktwinkelmeßsystem der Firma Krüss vorgenommen. Bei temperaturabhängigen Messungen wurde auf einer beheizten Platte bei 50 °C gearbeitet.

Elementaranalyse

C, H, und N wurden zusammen über eine Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Bestimmungen erfolgten mit einem „vario Micro cube“ im CHNS Modus von Elementar. Der Silbergehalt wurde mit einem Atom Absorptions Spektrometer von Perkin Elmer nach auflösen der Probe in Salpetersäure und *aqua regia* bestimmt.

Gelpermeationschromatografie (GPC)

Die Chromatogramme wurden mit einer Messapparatur bestehend aus einer Agilent IsoPump G1310A, einer PSS linear 5 μ m Säule und einem Knauer Brechungsindex Detektor erstellt. Als Lösungsmittel diente THF. Die Konzentration der Proben betrug 1,0 g/L und die Flussrate 1 mL/min.

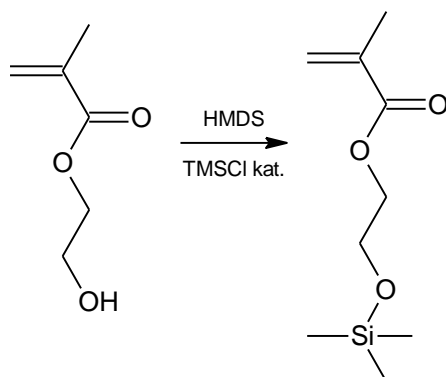
7.2 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

4-Dimethyl-Aminopyridin	Acros, 99%, eingesetzt wie erhalten
2-Hydroxyethylmethacrylat	Acros 97%, entstabilisiert über neutralem Aluminiumoxid
Allylmethacrylat	98%, Acros, entstabilisiert durch Destillation
Butylacrylat	>99%, Acros, entstabilisiert über neutralem Aluminiumoxid
Benzophenonmethacrylat	erhalten von Elisabeth Giebel (Arbeitsgruppe Greiner)
Methylmethacrylat	BASF, durch Destillation entstabilisiert
N-Isopropylacrylamid	99% Acros, entstabilisiert durch Kristallisation aus Hexan
2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat	Acros 99%, durch Destillation entstabilisiert
4-Viylpyridin	Acros 95%, durch Destillation entstabilisiert
2-Bromisobutyrylbromid	98%, Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Azo-bis-(isobutyronitril)	≥98%, Aldrich, rekristallisiert aus Ethanol
Kaliumperoxodisulfat	>99%, Acros, eingesetzt wie erhalten
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan	98%, Acros, eingesetzt wie erhalten
Trimethylsilylchlorid	98%, Acros, eingesetzt wie erhalten
Natriumdodecylsulfat	technisch, Acros
Silbernitrat	>99%, Acros, eingesetzt wie erhalten
Natriumborhydrid	>98%, Acros, eingesetzt wie erhalten
Anisol	BASF, technisch, gereinigt durch Destillation
Dimethylformamid	BASF, technisch, gereinigt durch Destillation
Methanol	BASF, technisch, gereinigt durch Destillation
Kupfer(I)bromid	Aldrich, 99,999%, eingesetzt wie erhalten

Kupfer(II)bromid Fluka,	>99%, eingesetzt wie erhalten
PMDETA	Acros, >99%, eingesetzt wie erhalten
Salzsäure	Fluka, 37% Ph. Eur., eingesetzt wie erhalten
Natronlauge	Merck, 10%, eingesetzt wie erhalten
Tetrahydrofuran	BASF, technisch, gereinigt durch Destillation
Triethylamin Aldrich, 99,5%,	gereinigt durch Destillation über KOH

7.3 Synthesen und Arbeitstechniken

Synthese von TMS-HEMA (CB080310)

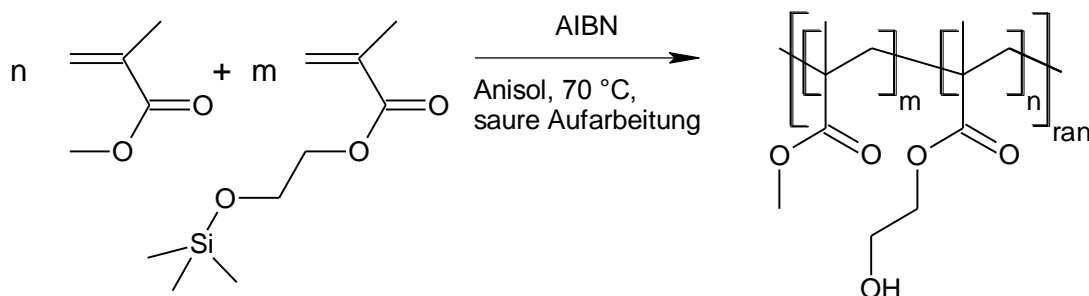


40 mL 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) (42,92 g, 0,33 mol) wurden in einem 250 mL Kolben vorgelegt. Der Kolben wurde in ein Eisbad gestellt und es wurden 100 mg Hydrochinon zugegeben. Danach wurden 34,39 mL 1,1,1,3,3,3,-Hexamethyldisilazan (HMDS) (26,62 g, 0,16 mol) langsam zugetropft. Später wurden zwei Tropfen TMSCl zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert und die Lösung mit 20 mL Diethylether verdünnt. Die Lösung wurde dreimal mit je 100 mL entionisiertem Wasser extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das

Lösungsmittel wurde dann im Vakuum entfernt und die Lösung im Vakuum destilliert. Das Produkt wurde als wasserklare Flüssigkeit erhalten. Es wurden 41,04 g (61,5 %) Produkt erhalten.

$^1\text{H NMR}$, δ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 6,12 (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$, 1H), 5,55 (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$, 1H), 4,21 (t, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSi}$, 2H), 3,81 (t, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSi}$, 2H), 1,94 (s, CH_3 , 3H), 0,11 (s, $\text{Si}-\text{CH}_3$, 9H)

Synthese des statistischen Copolymers P(MMA-*ran*-HEMA) (CB090810b)

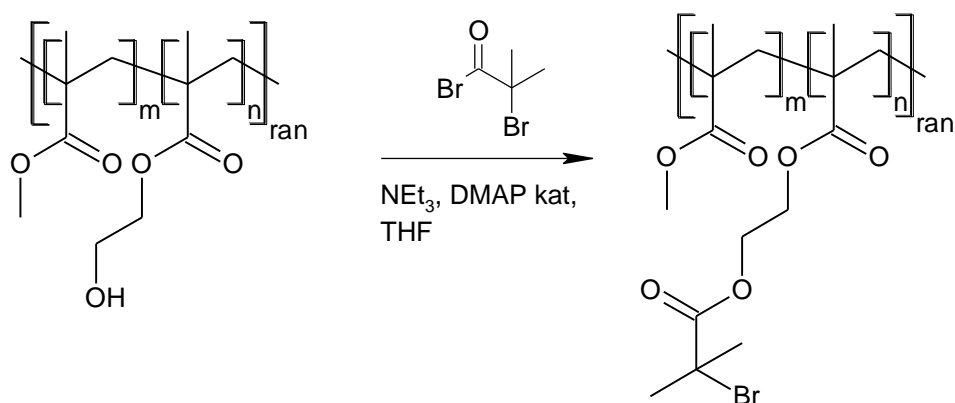


20 ml TMS-HEMA (21,28 g, 0,11 mol) und 30 mL Methylmethacrylat (MMA) (32,26 g 0,32 mol) wurden mit 61 mg AIBN (0,37 mmol) und 50 mL Anisol in einen Stickstoffkoben gegeben. Die Lösung wurde durch dreimaliges Einfrieren, Auftauen und mit Argon Fluten von Sauerstoff befreit. Dann wurde die Lösung für 16 Stunden bei 70 °C Ölbadtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und dann aus einer 1/1 (Volumen) Mischung aus Methanol, und Wasser, welche mit 20 Tropfen 2 M HCl angesäuert wurde; ausgefällt. Das Polymer wurde eine Woche bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute betrug 38,78 g (84,4%).

THF-GPC M_n = 84000 Da, D = 2,1 (P(MMA) Standard)

Synthese des Makroinitiators P(MMA-*ran*-BIEM) (CB120810)



4,56 g der Polymers P(MMA-*co*-HEMA) (42,5 mmol P(HEMA)) wurden in 200 mL THF gelöst. Es wurden 2,9 mL Triethylamin (NEt_3) (2,14 g, 21,1 mmol) und 50 mg 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) zugegeben. Die Lösung wurde dann in einem Eisbad gekühlt und 2,9 mL 2-Brom-2-methylpropionylbromid (4,85 g, 21,1 mmol) wurden langsam zugetropft. Die Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der gebildete weiße Feststoff wurde danach abgetrennt und das Polymer aus Wasser ausgefällt. Die Reinigung des Produktes wurde durch zweimaliges Aufnehmen in THF und Ausfällen in Wasser vorgenommen. Das Polymer wurde für zwei Tage gefriergetrocknet.

Die Ausbeute betrug 4,33 g (71,2 %).

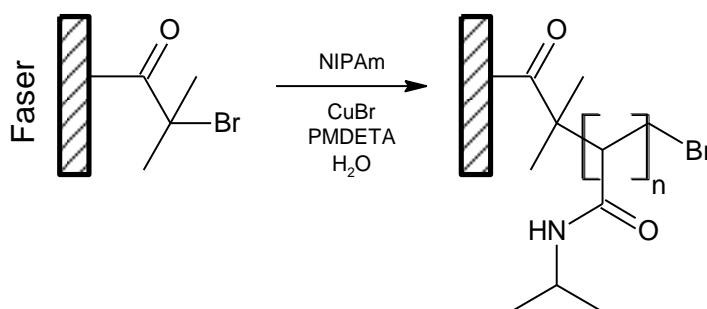
GPC $M_n = 160000$ Da, $M_w = 530000$ Da, $D = 3,4$ (P(MMA) Standard in THF);
 $M_n = 130000$ Da, $M_w = 430000$ Da, $D = 3,4$ (PS Standard in THF)

Elektrospinnen des Makroinitiators P(MMA-*ran*-BIBM) (CB230810)

Es wurden 5- und 10%ige Lösungen des Makroinitiators von in DMF hergestellt. Für kinetische Untersuchungen wurden die Fasern mittels einer Plattenelektrode auf 1x1 cm

große Si-Wafer gesponnen. Für größere Proben wurden die Fasern auf eine rotierende Rollenelektrode gesponnen. Die Spannung betrug in beiden Fällen +15kV/-0 kV. Der Elektrodenabstand betrug 11-12 cm.

Pfropfung von P(NIPAm) auf Makroinitiatorfasern/filme aus P(MMA-*ran*-BIBM) (CB230810/ CB220610)

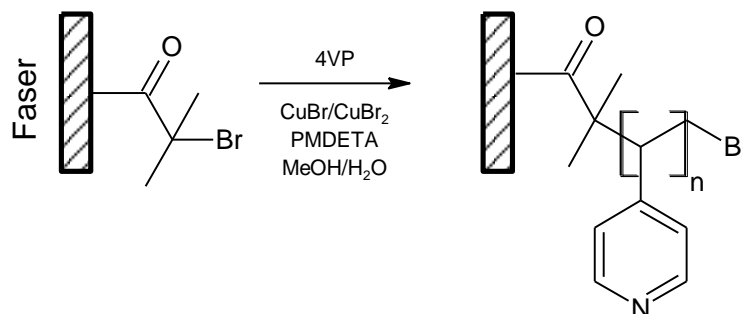


Es wurde eine Vorratslösung aus 10 mg Kupfer(II)bromid (0,04 mmol), 1 g N-Isopropylacrylamid (NIPAm) (8,80 mmol), 28 μ L 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethyldiätylenträmin (PMDETA) (23 mg, 0,13 mmol) und 5 mL entionisiertem Wasser hergestellt. Die Lösung wurde dreimal durch Einfrieren, Auftauen und mit Argon fluten von Sauerstoff befreit. 13 mg Kupfer(I)bromid (0,09 mmol) wurden im Argonstrom zugegeben. Die Lösung wurde für dreißig Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Ein mit Fasern beschichteter Si-Wafer wurde in ein Schlenkrohr gegeben. Dieses wurde evakuiert und mit Argon geflutet. 1 mL der Vorratslösung wurde im Argonstrom in das Schlenkrohr überführt. Die Reaktion wurde ohne Rühren für eine definierte Zeit durchgeführt. Um die Reaktion abubrechen wurde das Schlenkrohr belüftet und Wasser zugegeben. Die Substrate wurden mit Wasser gewaschen, zunächst an der Luft getrocknet und anschließend im Vakuumofen bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Filme wurden mit 5 mL der Vorratslösung übergossen, um komplett mit Vorratslösung bedeckt zu sein.

Probenname	Substrat	Reaktionszeit
CB230810a	Film	20 min
CB230810B	Film	40 min
CB230810C	Film	60 min
CB220610A	Fasern	1 min
CB220610B	Fasern	2 min
CB220610C	Fasern	5 min
CB220610D	Fasern	45 min

Allgemeine Synthesevorschrift für die Pfropfung von P(4VP) auf P(MMA-*ran*-BIBM) Makroinitiatorfasern (CB090211)



Es wurde eine Vorratslösung aus 0,58 g 4-Vinylpyridin (5,56 mmol) 6 mL einer Wasser/Methanol Mischung (1/1 V/V), 40 μ L PMDETA (33 mg, 0,17 mmol) und 0,2 mg Kupfer(II)bromid (0,02 mmol). Die Lösung wurde dann durch dreimaliges Einfrieren und Auftauen von Sauerstoff befreit. Es wurden 25 mg Kupfer(I)bromid (0,17 mmol) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung für dreißig Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Ein mit elektroversponnenen Fasern beschichteter Si-Wafer (1x1 cm) wurde in ein Schlenkrohr gegeben, welches dann zunächst evakuiert wurde. Danach wurde das Schlenkrohr mit Argon geflutet. Daraufhin wurde 1 mL der Vorratslösung mit einer Spritze aufgezogen und in das Schlenkrohr mit dem Si-Wafer gegeben. Die Reaktion wurde dann für eine definierte Zeit durchgeführt. Danach wurde die Reaktion durch Öffnen des Schlenkrohres und Zugabe von Wasser beendet. Für eine größere Probe wurden die Fasern auf Filterpapier (26 mg MI Fasern) gesponnen. Dabei wurde die

Größe der Vorratslösung auf 18,2 mL Wasser und 18,2 mL Methanol angepasst um das gesamte Filterpapier mit Lösung zu bedecken. In diesem Fall wurde die Reaktion für 15 Minuten durchgeführt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 328 mg Fasern erhalten.

Probe	Reaktionszeit / min
CB090211a	1
CB090211b	2
CB090211c	3
CB090211d	5
CB090211e	10
CB090211f	15
CB090211g	20
CB090211h	45

Gehaltsbestimmung für P(NIPAm) und P(4VP) durch quantitative IR Spektroskopie

Es wurden definierte Mengen an P(MMA-*ran*-BIBM) (MI) in THF für P(NIPAm) bzw. in DMF (für P(4VP)) gelöst. Zu diesen Lösungen wurden definierte Mengen an P(NIPAm) bzw. P(4VP) zugegeben. Diese Mischungen wurden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels IR Spektroskopisch gemessen.

Mittels der Software „Digilab Win-IR Pro“ wurde eine Kalibration erstellt. Für die P(NIPAm) Kalibration diente die Fläche der Bande bei 1737 cm^{-1} als Referenzsignal für MI. Die Bande bei 1649 cm^{-1} wurde zur Gehaltsbestimmung verwendet. Es wurde ein linearer Plot zur Kalibration verwendet.

Für die P(4VP) Kalibration wurde ebenfalls die Fläche der Bande bei 1737 cm^{-1} als Referenzsignal für MI verwendet. Die Bande bei 1594 cm^{-1} wurde zur Gehaltsbestimmung herangezogen. Aufgrund der hohen Propfungsgrade bei den P(4VP)@MI Fasern wurde ein nichtlinearer Plot zur Kalibration verwendet.

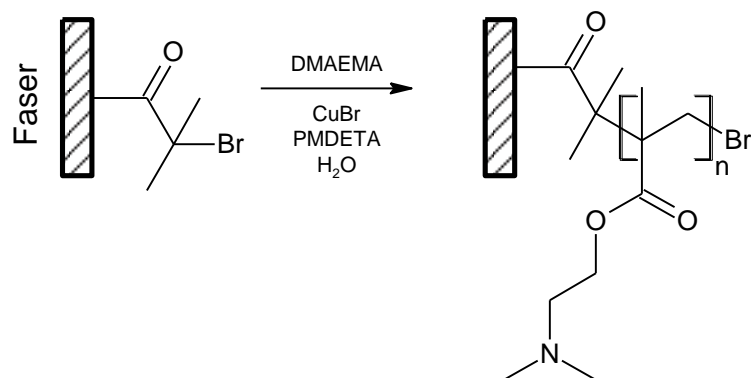
Quellungsversuche mit P(4VP)@MI Fasern (CB030112)

Die P(4VP)@MI Faservliese (15 min gepfropft) wurden für 20 min in HCl saure und NaOH basische Lösungen getaucht. Danach wurden die Vliese herausgenommen und fotografiert. Die Flächen der Vliese wurden mit der Software „Image J“ relativ zu einem Maßstab in den Bildern ermittelt.

Beschichtung von P(4VP)@MI Fasern mit Silbernanopartikeln (CB240511)

Vor der Beschichtung wurden die Faservliese P(4VP)@MI (15 min polymerisiert) mit 2M HCl, 10%iger Natronlauge und entionisiertem Wasser gewaschen. Später wurden die Faservliese für 10 min in 20 mL einer wässrigen 10 mmol Lösung Silbernitrat eingetaucht und anschließend gründlich mit entionisiertem Wasser gewaschen. Dann wurde das Faservlies für drei Minuten in eine 20 mmol Natriumborhydridlösung in Wasser getaucht. Die Vliese wurden erneut mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

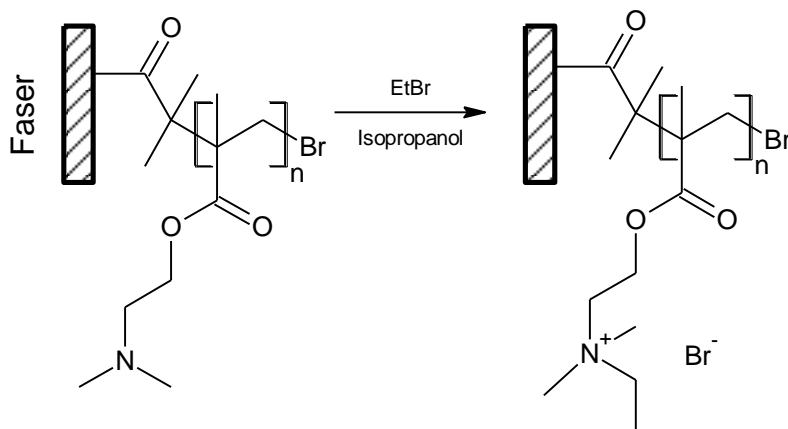
Allgemeine Synthesevorschrift für die Pfropfung von P(DMAEMA) auf Makroinitiatorfasern aus P(MMA-*ran*-BIEM) (CB180711)



Es wurde aus 2 g DMAEMA (12,7 mmol), 10 mL entionisierten Wasser und 28 µL PMDETA (22 mg, 0,127 mmol) eine Vorratslösung hergestellt. Die Lösung wurde dreimal durch Einfrieren und Auftauen entgast. Danach wurden 18,2 mg Kupfer(I)bromid zu der Vorratslösung gegeben. Die Lösung wurde dann für dreißig Minuten bei Raumtemperatur gerührt. In ein Schlenkrohr wurde anschließend ein mit Fasern beschichteter Si-Wafer (1x1 cm) gegeben. Das Schlenkrohr wurde darauf folgend evakuiert und mit Argon geflutet. Über eine Spritze wurde 1 mL der Vorratslösung zu dem Si-Wafer gegeben. Die Reaktion wurde für eine definierte Zeit durchgeführt und dann durch Öffnen des Schlenkrohres und Wasserzugabe beendet. Die Fasern wurden im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Für eine größere Probe wurden die Fasern auf Filterpapier (1,9 mg MI Fasern) gesponnen. Dabei wurde die Größe der Vorratslösung auf 5 mL Wasser angepasst um das gesamte Filterpapier mit Lösung zu bedecken. In diesem Fall wurde die Reaktion für 30 Minuten durchgeführt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 235 mg Fasern erhalten.

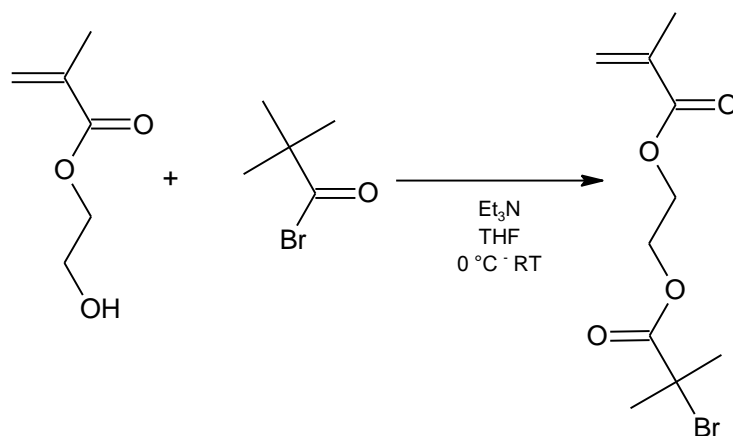
Probe	Reaktionszeit
CB180711a	1 min
CB180711b	2 min
CB180711c	5 min
CB180711d	10 min
CB180711e	20 min
CB180711f	24 h

Quarternisierung von P(DMAEMA)@MI Fasern mit Ethylbromid (CB210711)



Es wurde jeweils ein Faservlies P(DMAEMA)@MI 72,5 mg in eine Lösung aus 10 mL Isopropanol und 10 mL Ethylbromid getaucht. Die Reaktion wurde über Nacht durchgeführt. Danach wurde das Faservlies intensiv mit Isopropanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 206,8 mg Fasermaterial erhalten.

Synthese von 2-Methacryloxyethyl-2'-bromisobutyrat (MEB) [150] (CB160511)

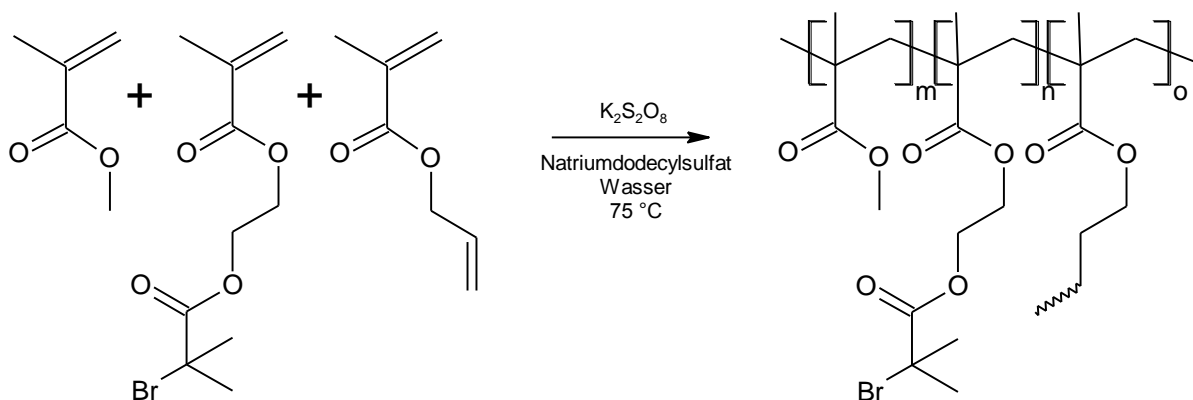


In einem ausgeheizten 1 L Dreihalskolben mit 100 mL Tropftrichter wurde unter Argon Atmosphäre 300 mL THF vorgelegt und mit 9 mL Triethylamin (6,5 g, 64,75 mmol) und

7,9 mL HEMA (8,48 g, 65,13 mmol) vermischt. Das Gemisch wurde im Eisbad auf 0 °C abgekühlt und 9,4 mL 2-Brom-2-methylpropionylbromid zugetropft. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und 19 Stunden gerührt. Die organische Phase wurde mit 100 mL Wasser und anschließend zweimal mit jeweils 100 mL gesättigter wässriger Kochsalzlösung extrahiert. Die gesammelten wässrigen Phasen wurde nun mit 50 mL THF und ca. 10 mL Diethylether extrahiert und die organischen Phasen vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde bei $5 \cdot 10^{-1}$ mbar durch eine Destillation gereinigt, wobei hier zuerst bei 30 °C die Lösungsmittel entfernt und anschließend bei 100 °C das Produkt isoliert wurde. 14,52 g MEB (84%) einer klaren Flüssigkeit wurden isoliert.

^1H NMR, δ (300 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 6,08 (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$, 1H), 5,54 (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$, 1H), 4,36 (s, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$, 4H), 1,87 (s, $-\text{CH}_3$, 9H).

Synthese eines P(MMA-*ran*-BIBM-*ran*-AMA) Latex (MIP) (CB100911)



Es wurden 23,50 g MMA (234,7 mmol, 25 mL), 1,72 g Allylmethacrylat (126,2 mmol, 1,85 mL) und 8,54 g 2-Methacryloxyethyl-2'-bromisobutyrat (279,1 mmol) (MEB) in einem Becherglas miteinander vermischt. In einem 1 L Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurden 100 mL Wasser dreißig Minuten mit Argon gespült. Unter Rühren wurden 235 mg (0,8 mmol) Natriumdodecylsulfat zugegeben. Danach wurde die Monomermischung

zugegeben und das Reaktionsgemisch stark gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch in ein auf 75 °C vorgeheiztes Ölbad überführt wurde, wurden 143 mg (0,5 mmol) Kaliumperoxodisulfat zugesetzt. Die Reaktionsmischung ist dann für 45 Minuten bei 75 °C Ölbadtemperatur weitergerührt worden.

Feststoffgehalt 21%

Ausbeute: 83%

$T_g = 95\text{ °C}$ (Feststoff)

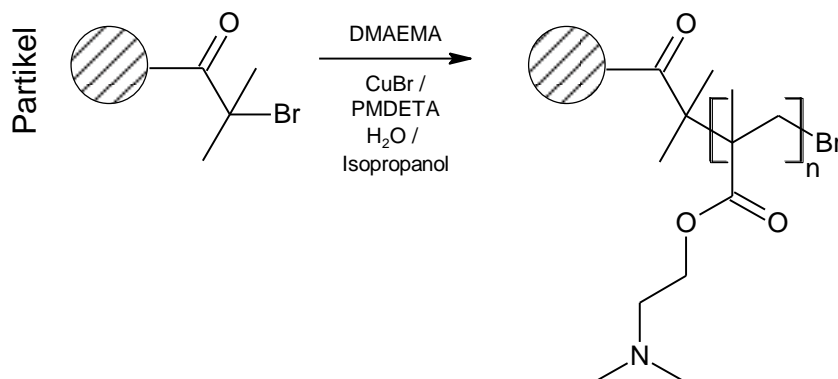
DLS: $130,9 \pm 25,5\text{ nm}$

SEM: $108,1 \pm 14\text{ nm}$

$T_{\text{abbau max 1.}} = 271\text{ °C}$, $T_{\text{abbau max 2.}} = 428\text{ °C}$

Zetapotential: -54

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von DMAEMA auf MIP Latex (CB150911a)



Es wurden in einem Stickstoffkolben 10 mL des P(MMA-*ran*-HEMA-*ran*-BPEM) Latex 30 min. mit Argon gespült. In einem separaten Kolben wurden 18 mL Isopropanol, 20 mL Wasser 3 mL DMAEMA (17,8 mmol) und 186 µL PMDETA (0,89 mmol) zusammen gegeben. Die Lösung wurde dreimal durch Einfrieren und Auftauen entgast. Dann wurden 128 mg Kupfer(I)bromid (0,89 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 30 min gerührt. 6 mL des Latex wurden mit einer Spritze aufgezogen und schnell zu der Monomermischung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h gerührt. Danach

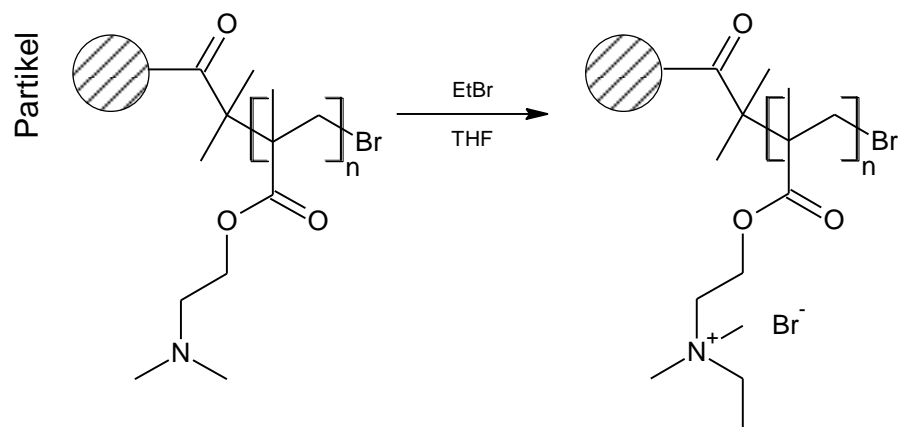
wurde wurden die Dispersion mit Wasser verdünnt und bei 10000 rpm zentrifugiert. Dies wurde wiederholt bis die blaue Farbe des Katalysators komplett herausgewaschen war. Die Reaktion wurde ebenfalls mit 6,8 mmol (CB150911b) und 13,6 mmol (CB150911c) DMAEMA durchgeführt.

Ausbeute: CB150911a 2,34 g (58%)

CB150911b 1,81 g (53%)

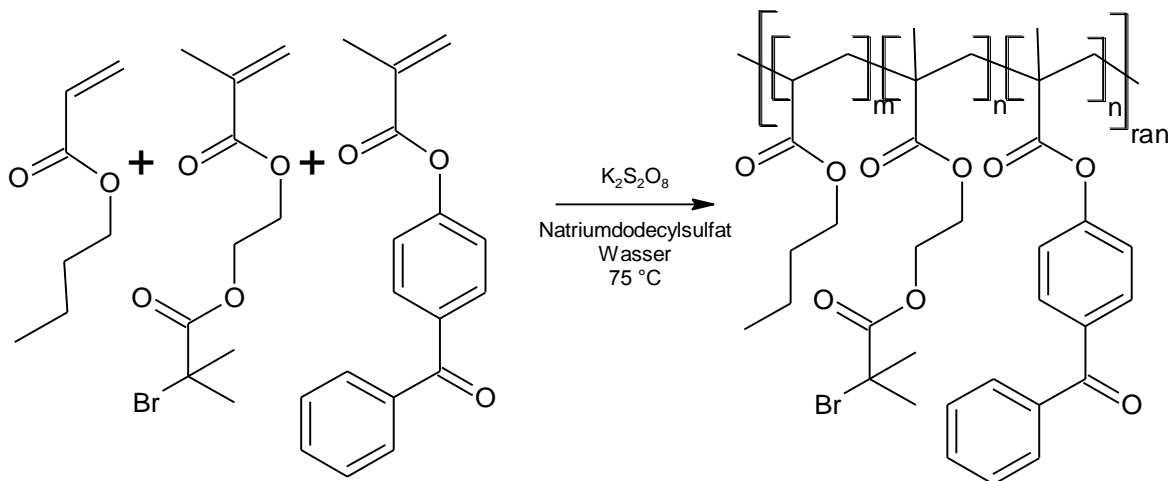
CB150911c 1,74 g (74%)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Quarternisierung von P(DMAEMAI)@MIP Latex (CB220911)



Es wurden 3 mL der P(DMAEMAI)@MIP Dispersion mit 10 mL Ethylbromid (EtBr) zusammen gegeben. Die Mischung wurde 24 h gerührt. Die Dispersion wurde mit THF verdünnt und zentrifugiert. Der Feststoff wurde erneut mit THF aufgeschlämmt und zentrifugiert. Diese Prozedur wurde zwei weitere Male wiederholt. Anschließend wurde zwei Mal mit Wasser aufgeschlämmt und zentrifugiert.

Synthese eines P(BA-*ran*-BIBM-*ran*-BP) Latex (PBBB) (CB080811)



In einem 250 mL Dreihalskolben wurden 35 mL Wasser für ca. 45 Minuten mit Argon durchspült und unter Argonatmosphäre und langsamem Rühren mit einem KPG-Rührer 29,5 mL Butylacrylat (26,56 g, 204,8 mmol), 2,78 g 4-Methacryloxybenzophenon (10,4 mmol) 6,05 g MEB (21,7 mmol) und 246 mg Natriumdodecylsulfat (0,9 mmol) zugegeben. Nun wurden 97,5 mg Kaliumperoxodisulfat (0,4 mmol) zugeführt, der Kolben in ein auf $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgeheiztes Ölbad eingetaucht und für 30 Sekunden bei hoher Rührgeschwindigkeit (ca. 500 Umdrehungen pro Minute) gerührt. Anschließend wurde bei ca. 250 Umdrehungen pro Minute für 45 Minuten weiter gerührt. Die Reaktion wurde dann durch Entfernen des Ölbad und Belüften beendet. Die so erhaltene Suspension wurde gefiltert und wies einen Feststoffgehalt von 47% auf.

DSC: $T_g = -36\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H NMR}$, δ (300 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 0,93 (s, $-\text{CH}_3$), 1,36-2,27 (m, CH_2 Rückgrat), 4,03 (s, 71,50 H, $\text{O}-\text{CH}_2$ in BA), 4,38 (s, 9,73 H, $-\text{CH}_3$), 7,48-7,8 (m, 9H, Aromaten).

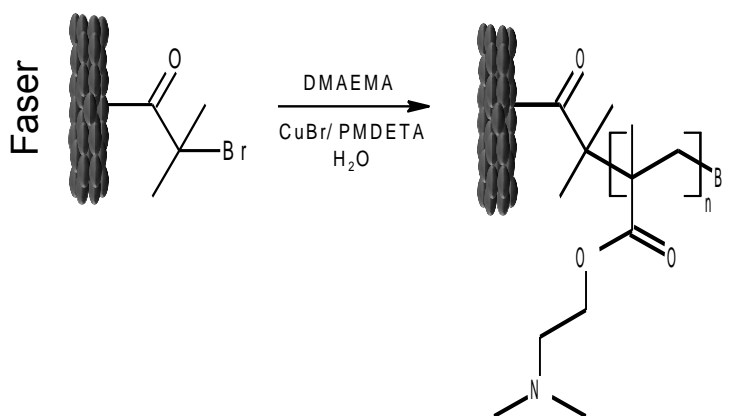
Elementaranalyse: Kohlenstoff: 62,29 wt%, Wasserstoff: 8,64 wt%.

Elektrospinnen der PBBB Dispersion (CB150811)

Es wurde eine 20 wt% Lösung aus PVA (180000-190000 g/mol, Hydrolysegrad 98%) in Wasser hergestellt. Die Lösung wurde mit der PBBB Dispersion vermengt. Das Verhältnis zwischen Latex und PVA wurde dabei auf 20/80 eingestellt. Das Wasser zu PVA Verhältnis betrug 95/5.

Der Elektrodenabstand beim Elektrospinnen betrug 15 cm und die Spannung +30kV/-30kV.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von DMAEMA auf elektroverspinnene PBBB Fasern (CB170811)



In einem Stickstoffkolben wurden 5 mL Wasser, 2 mL DMAEMA (1,87 g, 11,86 mmol) und 24,8 µL PMDETA (20,5 mg, 11,9 mmol) zusammengegeben und durch dreimaliges Einfrieren und Auftauen von Sauerstoff befreit. Anschließend wurden 17 mg Kupfer(I)bromid (11,9 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde danach für 2 min gerührt. Die Lösung wurde dann in ein Schlenkrohr transferiert, welches von Sauerstoff befreit und mit einem 2x6 cm großen Stück PBBB Fasermatte auf Alufolie bestückt war. Die Reaktion wurde für 5, 15 und 60 min durchgeführt. Die Reaktion wurde durch Öffnen des Schlenkrohres und Wasserzugabe beendet. Nach der Reaktion wurden die Vliese intensiv mit Wasser gewaschen und gefrietrocknet.

Antibakterielle Tests

Die Tests wurden von Katrin Becker (AG Agarwal) durchgeführt. Zur Untersuchung wurde ein „Kirby-Bauer-Test“ durchgeführt. Dazu wurde eine TSB-Agarplatte mit 100 μL einer *E. coli* Suspension der Zelldichte 10^6 / mL inokuliert, die Proben wurden aufgelegt und die Platte für 24 Stunden bei 37 °C inkubiert.

Um die Reduktion der lebenden Bakterien zu zeigen, wurde mit den inokulierten Proben des Kirby-Bauer-Tests eine „Pufferwaschung“ durchgeführt. Dazu wurden die Proben jeweils in ein Mikrozentrifugenröhrchen überführt, in welches 2 mL Phosphatpuffer vorgelegt worden war. Mittels Vortexer wurde die Probe kräftig durchmischt und somit gewaschen. Von der daraus hergestellten Verdünnungsreihe wurden die Verdünnungsstufen 10^{-3} , 10^{-4} und 10^{-5} auf TSB-Agarplatten ausgestrichen und für 24 Stunden bei 37 °C inkubiert. Anhand der ausgezählten Kolonien wurde die Reduktion bestimmt.

8. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Seema Agarwal für das interessante Thema dieser Arbeit und die Betreuung sowie die vielen hilfreichen Ratschläge während der Anfertigung bedanken. Mir wurde die Möglichkeit geboten innerhalb meines Themas selbstständig zu arbeiten und meine eigenen Ideen zu realisieren.

Bei Herrn Prof. Dr. Andreas Greiner bedanke ich mich für die zahlreichen Diskussionen, Anregungen und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein besonderer Dank gilt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), die dieses Projekt durch ihre Finanzierung ermöglicht haben.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen von Frau Prof. Dr. Agarwal und Prof. Dr. Greiner. Das Arbeitsklima war stets angenehm und kollegial.

Bei Dr. Katharina Gries, meiner Laborkollegin, möchte ich mich insbesondere für die schöne Zeit, die immerwährende Hilfestellung bei TEM Analysen und Diskussionen zur Nanopartikelherstellung bedanken.

Elisabeth Giebel danke ich für die Zusammenarbeit im Rahmen des BMBF Projektes und die Bereitstellung der von ihr hergestellten anionischen Fasern sowie ihrer Unterstützung bei der Herstellung der Dispersionen.

Dr. Roland Dersch möchte ich für die zahlreichen Tipps rund um das Thema des Elektrosplinnens danken.

Dr. Fei Chen danke ich für die Vorarbeiten zu den P(DMAEMA) funktionalisierten Fasern.

Ein herzlicher Dank geht auch an Kathrin Bubel die meine GPC Messungen stets schnell und kompetent durchgeführt hat.

Bei Johanna Windhaus aus der Arbeitsgruppe Seubert möchte ich mich für ihr besonderes Engagement bei der Messung der Ionenchromatogramme bedanken.

Meinen Vertiefungsstudenten David Grosse-Hagenbrock, Niklas Rinn und Nicolas Frank danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit.

Dr. Michael Bognitzki möchte ich für die inspirierenden Ratschläge zur Monomersynthese und die Bereitstellung von Glasgeräten jeglicher Art danken.

Danksagung

Bei meiner Familie und meiner Freundin Olga Artamonova möchte ich mich für die Unterstützung während der gesamten Arbeit bedanken.

9. Literaturverzeichnis

- [1] D. Needham and M.W. Dewhirst, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53 (2001) 285.
- [2] X.Y. Ling, I.Y. Phang, G.J. Vancso, J. Huskens and D.N. Reinhoudt, *Langmuir*, 25 (2009) 3260.
- [3] D. Nystrom, J. Lindqvist, E. Ostmark, A. Hult and E. Malmstrom, *Chemical Communications*, (2006).
- [4] M. Nakayama, T. Okano and F.M. Winnik, *Material Matters*, 5 (2010) 56.
- [5] J. Lindqvist, D. Nyström, E. Östmark, P. Antoni, A. Carlmark, M. Johansson, A. Hult and E. Malmström, *Biomacromolecules*, 9 (2008) 2139.
- [6] M. Motornov, Y. Roiter, I. Tokarev and S. Minko, *Progress in Polymer Science*, 35 (2010) 174.
- [7] T. Hoare and R. Pelton, *Macromolecules*, 37 (2004) 2544.
- [8] H. Okuzaki, K. Kobayashi and H. Yan, *Macromolecules*, 42 (2009) 5916.
- [9] T. Cai, K.G. Neoh, E.T. Kang and S.L.M. Teo, *Langmuir*, 27 (2011) 2936.
- [10] Z.B. Zhang, X.L. Zhu, F.J. Xu, K.G. Neoh and E.T. Kang, *Journal of Membrane Science*, 342 (2009) 300.
- [11] H. Fong and D.H. Reneker, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37 (1999) 3488.
- [12] A. Formhals, (1929) *DRP* 584801.

- [13] E. Yang, X. Qin and S. Wang, *Materials Letters*, 62 (2008) 3555.
- [14] J. Zeng, H. Hou, J.H. Wendorff and A. Greiner, *Macromolecular Rapid Communications*, 26 (2005) 1557.
- [15] A. Stoiljkovic, M. Ishaque, U. Justus, L. Hamel, E. Klimov, W. Heckmann, B. Eckhardt, J.H. Wendorff and A. Greiner, *Polymer*, 48 (2007) 3974.
- [16] A. Stoiljkovic, R. Venkatesh, E. Klimov, V. Raman, J.H. Wendorff and A. Greiner, *Macromolecules*, 42 (2009) 6147.
- [17] C. Sulitzky, B. Rückert, A.J. Hall, F. Lanza, K. Unger and B. Sellergren, *Macromolecules*, 35 (2001) 79.
- [18] D. Roy, J.S. Knapp, J.T. Guthrie and S. Perrier, *Biomacromolecules*, 9 (2007) 91.
- [19] C.-Y. Hong, Y.-Z. You and C.-Y. Pan, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 2247.
- [20] M.D. Lechner, E.H. Nordmeier and K. Gehrke, *Makromolekulare Chemie Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 2009.
- [21] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto and T. Higashimura, *Macromolecules*, 28 (1995) 1721.
- [22] J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society*, 117 (1995) 5614.
- [23] S.J. Sigg, F. Seidi, K. Renggli, T.B. Silva, G. Kali and N. Bruns, *Macromolecular Rapid Communications*, 32 (2011) 1710.
- [24] K. Min, H. Gao and K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 3825.

- [25] W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 38 (2005) 4139.
- [26] A. Carlmark and E.E. Malmström, *Biomacromolecules*, 4 (2003) 1740.
- [27] H. Mori, A. Böker, G. Krausch and A.H.E. Müller, *Macromolecules*, 34 (2001) 6871.
- [28] X. Kong, T. Kawai, J. Abe and T. Iyoda, *Macromolecules*, 34 (2001) 1837.
- [29] J.-B. Kim, M.L. Bruening and G.L. Baker, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 7616.
- [30] K. Ohno, Y. Kayama, V. Ladmiral, T. Fukuda and Y. Tsujii, *Macromolecules*, 43 (2010) 5569.
- [31] G.D. Fu, J.Y. Lei, C. Yao, X.S. Li, F. Yao, S.Z. Nie, E.T. Kang and K.G. Neoh, *Macromolecules*, 41 (2008) 6854.
- [32] Y. Liu, V. Klep, B. Zdyrko and I. Luzinov, *Langmuir*, 20 (2004) 6710.
- [33] S. Hansson, T. Tischer, A.S. Goldmann, A. Carlmark, C. Barner-Kowollik and E. Malmstrom, *Polymer Chemistry*, 3 (2012).
- [34] S. Turgman-Cohen and J. Genzer, *Macromolecules*, (2012).
- [35] B. Thieke, *Makromolekulare Chemie Eine Einführung*, Wiley-VCH, 2005.
- [36] F.J. Schork, Y. Luo, W. Smulders, J.P. Russum, A. Butté and K. Fontenot, in M. Okubo (Editor), Vol. 175, *Springer Berlin / Heidelberg*, 2005, p. 129.
- [37] H.R. Darrell and C. Iksoo, *Nanotechnology*, 7 (1996) 216.
- [38] A. Greiner and J.H. Wendorff, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 5633.

- [39] M. Graeser, E. Pippel, A. Greiner and J.H. Wendorff, *Macromolecules*, 40 (2007) 6032.
- [40] Y. Dai, W. Liu, E. Formo, Y. Sun and Y. Xia, *Polymers for Advanced Technologies*, 22 (2011) 326.
- [41] S. Agarwal, J.H. Wendorff and A. Greiner, *Macromolecular Rapid Communications*, 31 (2010) 1317.
- [42] E.A.T. Vargas, N.C. do Vale Baracho, J. de Brito and A.A.A. de Queiroz, *Acta Biomaterialia*, 6 (2010) 1069.
- [43] S.-J. Liu, Y.-C. Kau, C.-Y. Chou, J.-K. Chen, R.-C. Wu and W.-L. Yeh, *Journal of Membrane Science*, 355 (2010) 53.
- [44] L. Mai, L. Xu, C. Han, X. Xu, Y. Luo, S. Zhao and Y. Zhao, *Nano Letters*, 10 (2010) 4750.
- [45] X. Li, Q. Cao, X. Wang, S. Jiang, H. Deng and N. Wu, *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (2011) 2616.
- [46] L. Li, X. Yin, S. Liu, Y. Wang, L. Chen and T. Wang, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 1383.
- [47] S. Sahoo, L.T. Ang, J.C.-H. Goh and S.-L. Toh, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 93A (2010) 1539.
- [48] L. Tian, M. Prabhakaran, X. Ding, D. Kai and S. Ramakrishna, *Journal of Materials Science*, 47 (2012) 3272.
- [49] J. Rnjak-Kovacina, S.G. Wise, Z. Li, P.K.M. Maitz, C.J. Young, Y. Wang and A.S. Weiss, *Biomaterials*, 32 (2011) 6729.

- [50] U. Boudriot, R. Dersch, A. Greiner and J.H. Wendorff, *Artificial Organs*, 30 (2006) 785.
- [51] U. Boudriot, B. Goetz, R. Dersch, A. Greiner and J.-H. Wendorff, *Macromolecular Symposia*, 225 (2005) 9.
- [52] R. Gopal, S. Kaur, Z. Ma, C. Chan, S. Ramakrishna and T. Matsuura, *Journal of Membrane Science*, 281 (2006) 581.
- [53] K. Yoon, K. Kim, X. Wang, D. Fang, B.S. Hsiao and B. Chu, *Polymer*, 47 (2006) 2434.
- [54] R. Neppalli, C. Marega, A. Marigo, M.P. Bajgai, H.Y. Kim and V. Causin, *Polymer*, 52 (2011) 4054.
- [55] G.M. Bayley, M. Hedenqvist and P.E. Mallon, *Polymer*, 52 (2011) 4061.
- [56] R. Dersch, *Elektrogesponnene Polymerfasern: Funktionalisierung und Einsatz im Bone Tissue Engineering*, 2006.
- [57] D.H. Reneker, A.L. Yarin, H. Fong and S. Koombhongse, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 4531.
- [58] P. Katta, M. Alessandro, R.D. Ramsier and G.G. Chase, *Nano Letters*, 4 (2004) 2215.
- [59] B. Nowack, H.F. Krug and M. Height, *Environmental Science & Technology*, 45 (2011) 1177.
- [60] M. Jose Ruben, E. Jose Luis, C. Alejandra, H. Katherine, B.K. Juan, R. Jose Tapia and Y. Miguel Jose, *Nanotechnology*, 16 (2005) 2346.

- [61] Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim and J.O. Kim, *Journal of Biomedical Materials Research*, 52 (2000) 662.
- [62] A. Zielińska, E. Skwarek, A. Zaleska, M. Gazda and J. Hupka, *Procedia Chemistry*, 1 (2009) 1560.
- [63] Z. Zhang and M. Han, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003).
- [64] A. Machulek Junior, H. Paulo Moises de Oliveira and M. Henrique Gehlen, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2 (2003).
- [65] H. Dong, E. Fey, A. Gandelman and W.E. Jones, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 2008.
- [66] H. Kong and J. Jang, *Langmuir*, 24 (2008) 2051.
- [67] C. Aymonier, U. Schlotterbeck, L. Antonietti, P. Zacharias, R. Thomann, J.C. Tiller and S. Mecking, *Chemical Communications*, (2002).
- [68] G. Sun, X. Xu, J.R. Bickett and J.F. Williams, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 1016.
- [69] E.-R. Kenawy and Y.R. Abdel-Fattah, *Macromolecular Bioscience*, 2 (2002) 261.
- [70] E.-R. Kenawy, S.D. Worley and R. Broughton, *Biomacromolecules*, 8 (2007) 1359.
- [71] J. Huang, H. Murata, R.R. Koepsel, A.J. Russell and K. Matyjaszewski, *Biomacromolecules*, 8 (2007) 1396.
- [72] J. Huang, R.R. Koepsel, H. Murata, W. Wu, S.B. Lee, T. Kowalewski, A.J. Russell and K. Matyjaszewski, *Langmuir*, 24 (2008) 6785.

- [73] S. El Habnoui, V. Darcos, X. Garric, J.-P. Lavigne, B. Nottelet and J. Coudane, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 3321.
- [74] T. Xing, W. Hu, S. Li and G. Chen, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 3208.
- [75] M. Heskins and J.E. Guillet, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 2 (1968) 1441.
- [76] G.D. Fu, L.Q. Xu, F. Yao, K. Zhang, X.F. Wang, M.F. Zhu and S.Z. Nie, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1 (2009) 239.
- [77] A.E. Özçam, K.E. Roskov, J. Genzer and R.J. Spontak, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (2012) 59.
- [78] A.E. Ozcam, K.E. Roskov, R.J. Spontak and J. Genzer, *Journal of Materials Chemistry*, (2012).
- [79] T. Yano, W.O. Yah, H. Yamaguchi, Y. Terayama, M. Nishihara, M. Kobayashi and A. Takahara, *Chemistry Letters*, 39 (2010) 1110.
- [80] T.G. Kim and T.G. Park, *Biotechnology Progress*, 22 (2006) 1108.
- [81] Z. Tang, J. Wei, L. Yung, B. Ji, H. Ma, C. Qiu, K. Yoon, F. Wan, D. Fang, B.S. Hsiao and B. Chu, *Journal of Membrane Science*, 328 (2009) 1.
- [82] Y.Z. Zhang, J. Venugopal, Z.M. Huang, C.T. Lim and S. Ramakrishna, *Polymer*, 47 (2006) 2911.
- [83] S.S. Choi, J.P. Hong, Y.S. Seo, S.M. Chung and C. Nah, *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (2006) 2333.
- [84] W. Liu, Y.-C. Yeh, J. Lipner, J. Xie, H.-W. Sung, S. Thomopoulos and Y. Xia, *Langmuir*, 27 (2011) 9088.

- [85] K. Rodríguez, S. Renneckar and P. Gatenholm, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 (2011) 681.
- [86] H. Lee, S.M. Dellatore, W.M. Miller and P.B. Messersmith, *Science*, 318 (2007) 426.
- [87] J. Xie, P.L. Michael, S. Zhong, B. Ma, M.R. MacEwan and C.T. Lim, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 100A (2012) 929.
- [88] K. Ariga, J.P. Hill and Q. Ji, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 2319.
- [89] K. Müller, J.F. Quinn, A.P.R. Johnston, M. Becker, A. Greiner and F. Caruso, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 2397.
- [90] X. Wang, Y.-G. Kim, C. Drew, B.-C. Ku, J. Kumar and L.A. Samuelson, *Nano Letters*, 4 (2004) 331.
- [91] H.S. Yoo, T.G. Kim and T.G. Park, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61 (2009) 1033.
- [92] A. Chunder, S. Sarkar, Y. Yu and L. Zhai, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 58 (2007) 172.
- [93] A. Martins, E.D. Pinho, S. Faria, I. Pashkuleva, A.P. Marques, R.L. Reis and N.M. Neves, *Small*, 5 (2009) 1195.
- [94] A.M. Rahmathullah, E. Jason Robinette, H. Chen, Y.A. Elabd and G.R. Palmese, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 265 (2007) 23.
- [95] Y.I. Yoon, H.S. Moon, W.S. Lyoo, T.S. Lee and W.H. Park, *Carbohydrate Polymers*, 75 (2009) 246.

- [96] Q.F. Wei, W.D. Gao, D.Y. Hou and X.Q. Wang, Applied Surface Science, 245 (2005) 16.
- [97] J.-P. Jeun, Y.-K. Jeon, Y.-C. Nho and P.-H. Kang, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 15 (2009) 430.
- [98] X. Xu, J.-F. Zhang and Y. Fan, Biomacromolecules, 11 (2010) 2283.
- [99] H.-K. Kang, H.-K. Shin, J.-P. Jeun, H.-B. Kim and P.-H. Kang, Macromolecular Research, 19 (2011) 364.
- [100] G. Anantha lyengar, K.R. Ko, S.-H. Lee, K. Shanmugasundaram, M. Veres and K.-P. Lee, Radiation Physics and Chemistry.
- [101] E.J. Robinette and G.R. Palmese, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 236 (2005) 216.
- [102] J. Zeng, A. Aigner, F. Czubyko, T. Kissel, J.H. Wendorff and A. Greiner, Biomacromolecules, 6 (2005) 1484.
- [103] M. Ma, Y. Mao, M. Gupta, K.K. Gleason and G.C. Rutledge, Macromolecules, 38 (2005) 9742.
- [104] M. Ma, M. Gupta, Z. Li, L. Zhai, K.K. Gleason, R.E. Cohen, M.F. Rubner and G.C. Rutledge, Advanced Materials, 19 (2007) 255.
- [105] J. Weiß and M. Göbl, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 320 (1985) 439.
- [106] V. Theis, Herstellung und Charakterisierung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher für die Ionenaustauschchromatographie, 2011.
- [107] H. Small, T.S. Stevens and W.C. Bauman, Analytical Chemistry, 47 (1975) 1801.

- [108] D.C. Siu and A. Henshall, *Journal of Chromatography A*, 804 (1998) 157.
- [109] S.-H. Chang, R. Noel and F.E. Regnier, *Analytical Chemistry*, 48 (1976) 1839.
- [110] J.R. Thayer, Y. Wu, E. Hansen, M.D. Angelino and S. Rao, *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 802.
- [111] J.R. Thayer, S. Rao, N. Puri, C.A. Burnett and M. Young, *Analytical Biochemistry*, 361 (2007) 132.
- [112] J.R. Thayer, N. Puri, C. Burnett, M. Hail and S. Rao, *Analytical Biochemistry*, 399 (2010) 110.
- [113] J. Ning, F. Kong, D. Li and Y. Du, *Journal of Chromatography A*, 793 (1998) 193.
- [114] N.C. Estillore, J.Y. Park and R.C. Advincula, *Macromolecules*, 43 (2010) 6588.
- [115] X. Chen and S.P. Armes, *Advanced Materials*, 15 (2003) 1558.
- [116] X.Y. Chen, S.P. Armes, S.J. Greaves and J.F. Watts, *Langmuir*, 20 (2004) 587.
- [117] M. Chen, W.H. Briscoe, S.P. Armes, H. Cohen and J. Klein, *ChemPhysChem*, 8 (2007) 1303.
- [118] X. Jiang, H.Y. Chen, G. Galvan, M. Yoshida and J. Lahann, *Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 27.
- [119] S. Megelski, J.S. Stephens, D.B. Chase and J.F. Rabolt, *Macromolecules*, 35 (2002) 8456.
- [120] J.M. Deitzel, W. Kosik, S.H. McKnight, N.C. Beck Tan, J.M. DeSimone and S. Crette, *Polymer*, 43 (2002) 1025.
- [121] C.-C. Kuo, C.-H. Lin and W.-C. Chen, *Macromolecules*, 40 (2007) 6959.

- [122] P. Gupta, C. Elkins, T.E. Long and G.L. Wilkes, *Polymer*, 46 (2005) 4799.
- [123] Y. Zhou and R.M. Kasi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46 (2008) 6801.
- [124] H.G. Börner, D. Duran, K. Matyjaszewski, M. da Silva and S.S. Sheiko, *Macromolecules*, 35 (2002) 3387.
- [125] D. Wu, X. Song, T. Tang and H. Zhao, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48 (2010) 443.
- [126] A. Dasgupta, T. Brand, M. Klapper and K. Müllen, *Polymer Bulletin*, 46 (2001) 131.
- [127] D. Placke, (2007).
- [128] R. Liu, M. Fraylich and B. Saunders, *Colloid & Polymer Science*, 287 (2009) 627.
- [129] T. Hellweg, C.D. Dewhurst, W. Eimer and K. Kratz, *Langmuir*, 20 (2004) 4330.
- [130] D. Suzuki and H. Kawaguchi, *Langmuir*, 22 (2006) 3818.
- [131] M. Nichifor and X.X. Zhu, *Polymer*, 44 (2003) 3053.
- [132] Y. Zhang and A.L. Yarin, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009).
- [133] H. Chen and Y.-L. Hsieh, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42 (2004) 6331.
- [134] H. Liu and Y.-L. Hsieh, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41 (2003) 953.

- [135] P.-E. Millard, C. Mougin Nathalie, A. Böker and H.E. Müller Axel, Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, Vol. 1023, American Chemical Society, 2009, p. 127.
- [136] K.N. Plunkett, X. Zhu, J.S. Moore and D.E. Leckband, *Langmuir*, 22 (2006) 4259.
- [137] S. Balamurugan, S. Mendez, S.S. Balamurugan, M.J. O'Brie and G.P. López, *Langmuir*, 19 (2003) 2545.
- [138] Q. Yu, Y. Zhang, H. Chen, Z. Wu, H. Huang and C. Cheng, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76 (2010) 468.
- [139] P.S. Curti, M.R.d. Moura, W. Veiga, E. Radovanovic, A.F. Rubira and E.C. Muniz, *Applied Surface Science*, 245 (2005) 223.
- [140] F. Xia, H. Ge, Y. Hou, T. Sun, L. Chen, G. Zhang and L. Jiang, *Advanced Materials*, 19 (2007) 2520.
- [141] J. Wang, A. Sutti, X. Wang and T. Lin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 369 (2012) 231.
- [142] T. Fujie, J.Y. Park, A. Murata, N.C. Estillore, M.C.R. Tria, S. Takeoka and R.C. Advincula, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1 (2009) 1404.
- [143] X. Jin and Y.-L. Hsieh, *Polymer*, 46 (2005) 5149.
- [144] L. Wang, P.D. Topham, O.O. Mykhaylyk, J.R. Howse, W. Bras, R.A.L. Jones and A.J. Ryan, *Advanced Materials*, 19 (2007) 3544.
- [145] M. Puchalski, P. Dąbrowski, W. Olejniczak, P. Krukowski, P. Kowalczyk and K. Polański, *Materials Science Poland*, 25 (2007) 473.

- [146] Y.-L. Tai, Y.-X. Wang, Z.-G. Yang and Z.-Q. Chai, *Surface and Interface Analysis*, 43 (2011) 1480.
- [147] H. Dong, J. Huang, R.R. Koepsel, P. Ye, A.J. Russell and K. Matyjaszewski, *Biomacromolecules*, 12 (2011) 1305.
- [148] S. Sanjuan and Y. Tran, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46 (2008) 4305.
- [149] H. Gottlieb, V. Kotlyar and A. Nudelman, *The Journal of Organic Chemistry*, 62 (1997) 7512.
- [150] T.A. von Werne, D.S. Germack, E.C. Hagberg, V.V. Sheares, C.J. Hawker and K.R. Carter, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 3831.

Conclusion

This work describes systems for the functionalization of electrospun fibers and latex particles. In both cases the functionalization was carried out via ATRP. The materials were therefore equipped with ATRP-initiating groups. The initiator was embedded directly into the side-groups of the used polymers.

The first step was the syntheses of an in DMF soluble ATRP-macroinitiator that was spun to fibers with less than 500 nm in diameter.

In a further step these fibers were modified to receive thermoresponsive, pH-responsive, and antibacterial fibermats.

In order to receive thermoresponsive fibermats, P(NIPAm) was grafted from the surface of the macroinitiator fibers. Due to the LCST of P(NIPAm), the grafted fibers showed a temperature-depending wetting behavior. This was proven by contact angle measurements. Additionally, it was observed that grafting of P(NIPAm) lead to an increase of the fiberdiameter that was proportional to the grafting time.

pH-responsive fibermats were received by grafting of P(4VP) from the surface of the macroinitiator fibers. P(4VP)-grafted fibermats demonstrated a pH-depending macroscopic swelling and shrinking up to 70% in size.

Three different systems were applied for producing antibacterial fibers.

First system describes the deposition of antibacterial silver nanoparticles onto P(4VP)-grafted fibers. The particles were deposited by coordination of silver ions onto the P(4VP) surface and later reduced by using sodiumboronhydride.

The second system investigates the grafting reaction of an antibacterial polymer (P(DMAEMA)) from the surface of the macroinitiator fibers. These fibers were later quarternized by using ethylbromide to enhance the antibacterial activity.

The third system is based on the deposition of cationic latex particles onto the surface of anionically charged electrospun fibers. These three systems were tested against *Escherichia coli* bacteria. It was shown that all modified materials had a high antibacterial activity.

Further, the system of electrospun macroinitiator fibers was transferred to a system that could be processed from aqueous solutions. Therefore, butylacrylate latex particles containing ATRP-initiator and photo-crosslinker units were synthesized. The fibers were received by electrospinning of these latex particles in presence of polyvinylalcohol as matrix polymer. After crosslinking water-stable fibermats were received. Furthermore, P(DMAEMA) was grafted from the surface of these fibermats.

Finally, the work describes a modification of the latex particle dispersions. These modified latex particles were grafted with P(DMAEMA) and quarternized with ethylbromide. Later the quarternized particles were immobilized on a carrier material for ion chromatography. Chromatographic tests have shown that these materials are suitable for anion chromatography.

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als an der Pilipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation mit dem Titel „Herstellung und Charakterisierung neuer funktionaler Polymernanomaterialien durch oberflächeninitiierte „Radikalische Atom Transfer Polymerisation“, selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den

Christian Brandl